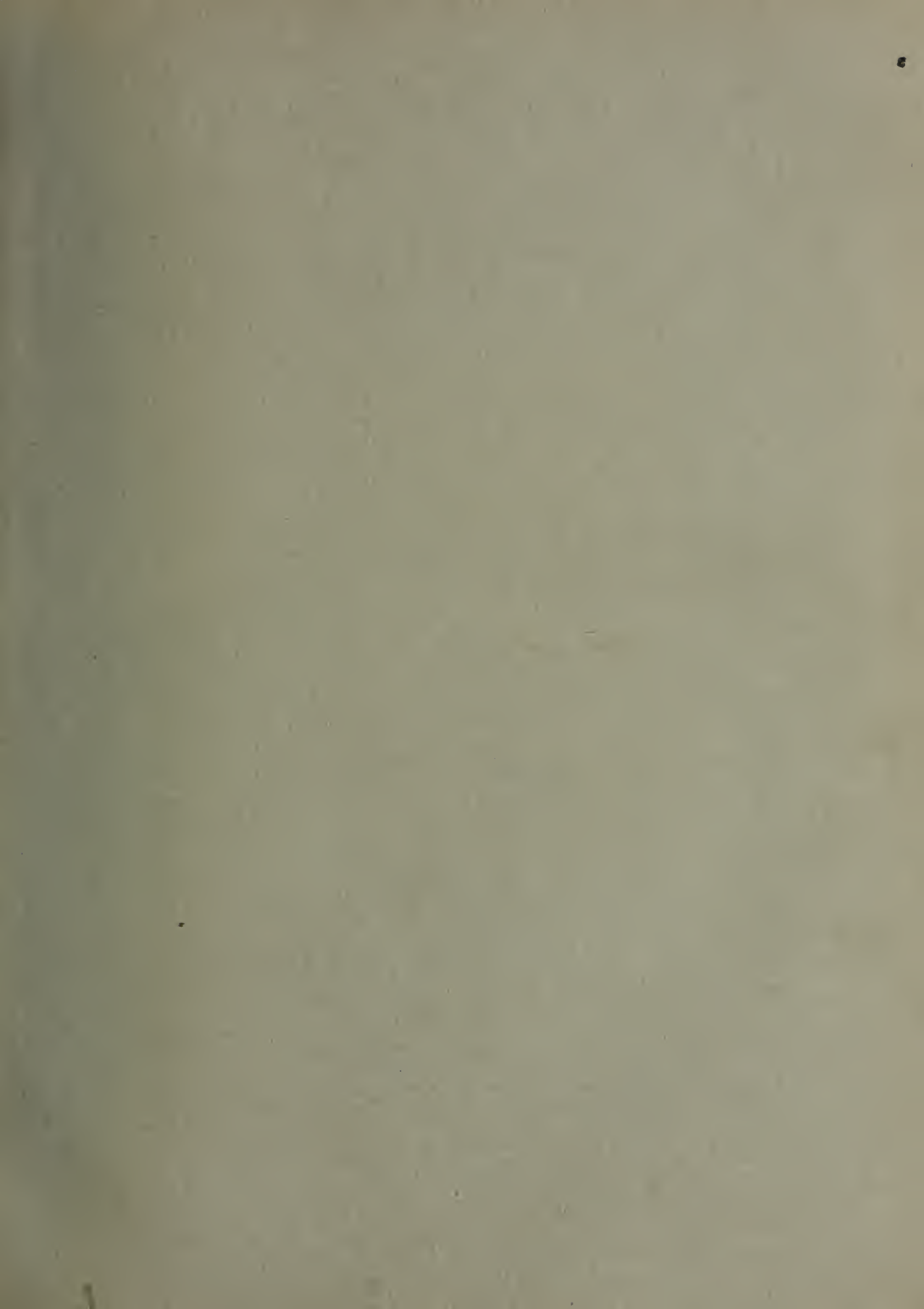


THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS

LIBRARY
541.05
ZE
v.28

REMOTE STORAGE





KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker

herausgegeben von

PROF. DR. WOLFGANG OSTWALD

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

BAND XXVIII

(1921 erstes Semester)

mit 71 Figuren im Text und 2 Tafeln



DRESDEN u. LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1921

541.05

ZE

v.28

Chen

REMOTE STORAGE

INHALTS-VERZEICHNIS

Ein genaues Autoren- und Sachregister vom XXVII. u. XXVIII. Band befindet sich am Schluß des XXVIII. Bandes

Heft 1 (Januar 1921)

- H. Lüers und M. Schneider (München),
Zur Messung der Solvation (Quel-
lung) in Kolloiden (mit 3 Abb.) . . . 1
- R. Wintgen (Göttingen), Zur Ermittlung
der Refraktion gelöster, besonders
kolloider Stoffe 5
- H. Bechhold, L. Dede und L. Reiner
(Frankfurt a. M.), Dreiphasige Emul-
sionen (mit 4 Abb.) 6
- J. Reitstötter (Berlin), Die Goldzahl
elektrolytfreier Eiweißfraktionen von
normalen und Immun-Seren und
deren sensibilisierende Wirkung auf
Suspensionskolloide 20
- Lüppo-Cramer (München), Kolloidchemie
und Photographie. I. Die Entwick-
lung als Keimreagens 25
- A. Steigmann (Heilbronn), Ueber die Re-
duktion des Natriumsilberthiosulfats
mit Hydrosulfit, II. 29
- R. Lauffmann (Freiberg i. Sa.), Fort-
schritte in der Gerbereichemie und
Gerbereitechnik im Jahre 1919 . . 32

Referate:

- Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik . . . 40
- Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie . . . 41
- Arbeiten über spezielle experimentelle
Kolloidchemie 41
- Arbeiten über Methoden, Apparate und
Analyse 43
- Arbeiten über Mineralogie und Agrikultur-
chemie 44
- Arbeiten über Biochemie und Physiologie . . . 45
- Arbeiten über Medizin und Pharmakologie . . . 46
- Arbeiten technischen Inhalts 47
- Bücherbesprechungen 48
- Patentbesprechungen 48
- Notizen 48

Heft 2 (Februar 1921)

- Wo. Pauli (Wien), Der allgemeine Bau-
plan der Kolloide 49
- G. Wiegner, J. Magasanik und A. J.
Virtanen (Zürich), Ueber Adsorp-
tionsverstärkung (mit 5 Abb.) . . . 51
- R. Schwarz (Freiburg i. Breisgau), Studien
über das Gel der Kieselsäure . . . 77
- R. Wintgen (Göttingen) und K. Krüger
(Bonn), Ueber das Gleichgewicht
Gelatine-Salzsäure (mit 4 Abb.) . . 81
- Lüppo-Cramer (München), Kolloidchemie
und Photographie. II. Die Anfärbung
als Oberflächenreagens 90

Referate:

- Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik . . . 93
- Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie . . . 94
- Arbeiten über spezielle experimentelle Kol-
loidchemie 94
- Arbeiten über Mineralogie und Agrikultur-
chemie 95
- Arbeiten technischen Inhalts 95
- Bücherbesprechungen 95
- Neue Patente 96
- Notizen 96

Heft 3 (März 1921)

- P. P. v. Weimarn (z. Z. Wladiwostok), Ueber
homochemische Verbindungen . . . 97
- A. Gye mant (Dahlem-Berlin), Elektro-
endosmose und Ionenadsorption (mit
1 Abb.) 103
- Fr. Weigert (Leipzig), Zur Kenntnis der
optischen Eigenschaften disperser
Systeme (mit 10 Abb.) 115
- R. Auerbach (Probstdeuben b. Leipzig),
Koagulation und Dissolution von
Bromsilbersolen durch Ammoniak
(mit 2 Abb.) 124
- Th. Iredale (Sydney), Elastischer Schwefel . . . 126
- W. Moeller (Hamburg), Die Adsorption
des Formaldehydes durch Tierkohle . . 127
- Literaturübersicht 132
- Bücherbesprechungen 142
- Patentbesprechungen 143
- Neue Patente 144
- Notizen 144

Heft 4 (April 1921)

- G. M. De Toni (Padua), Ueber kolloides
Kalziumphosphat (mit 1 Abb.) . . . 145
- E. Knaffl-Lenz (Wien), Beitrag zur Kennt-
nis der Goldsole 149
- Fr. Weigert u. H. Pohle (Leipzig), Zur
Kenntnis der optischen Eigenschaften
disperser Systeme. II. Die Bedeutung
der amikroskopischen Phase 153
- W. Kraus (Frankfurt a. M.), Weitere Unter-
suchungen über das Bechhold'sche
Kapillarchänomen 161
- A. Gutbier u. P. Beckmann (Stuttgart),
Studien über Schutzkolloide. Neunte
Reihe: Ichthyocolla als Schutzkolloid.
I. Mitteilung: Allgemeine kolloid-
chemische Untersuchungen über den
Schleim der Hausenblase (mit 11 Abb.) 167

505269

F. Sekera (Wien), Ein einfaches Tyndall-photometer für Koagulationsstudien (mit 1 Abb.)	172
Lüppo-Cramer (München), Kolloidchemie und Photographie. LII. Zur Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe und Neutralsalze	174
A. Steigmann (Heilbronn), Ueber ein neues photographisches Entsilberungsverfahren	175
Referate:	
Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	176
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie	177
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse	177
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie	178
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	179
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	181
Arbeiten technischen Inhalts	183
Bücherbesprechungen	191
Patentbesprechungen	192
Neue Patente	192
Notizen	192

Heft 5 (Faraday-Heft, Mai 1921)

The Syedberg (Upsala), Ein kurzer Ueberblick über die Physik und Chemie der Kolloide	193
W. Clayton, Kolloidchemische Probleme in der Margarineindustrie	202
S. S. Bhatnagar, Phasenumkehr in Emulsionen und Fällung in Suspensoiden durch Elektrolyte	206
E. Hatschek, Die Eigenschaften von elastischen Gelen (mit 2 Abb.)	210
S. C. Bradford, Die reversible Sol-Gel-Transformation (mit 1 Abb.)	214
J. O. W. Barrat, Die Struktur der Gele	217
R. Robertson, Nitrozellulose	219
G. Barr u. L. L. Bircumshaw, Die Viskosität einiger Zelluloseazetatlösungen (mit 3 Abb.)	223
F. Sproxton, Nichtwässrige kolloide Systeme mit besonderer Berücksichtigung der Nitrozellulose	225
Wo. Ostwald u. P. Wolski (Leipzig), Ein Beitrag zur Dispersoidanalyse nichtwässriger Systeme	228
W. Clayton, Die Koagulation anorganischer Suspensioide durch Emulsoide	233

N. G. Chatterji und N. R. Dhar, Einige Beobachtungen über Peptisation und Präzipitation	235
H. Freundlich, Ueber den Potentialsprung, der bei der Elektroosmose und verwandten Erscheinungen wirksam ist (mit 1 Abb.)	240

Heft 6 (Juni 1921)

K. Schaum u. H. Lang (Gießen), Ueber die Farbe von Photochlorid und von kolloidem Silber. I. (mit 2 Abb.)	243
H. Freundlich u. Marie Wreschner (Dahlem), Ueber den Einfluß der Farbstoffe auf die Elektrokapillarkurve (mit 2 Abb.)	250
G. Georgievics, Adsorption und Löslichkeit	253
F. Sekera (Wien), Kolloidchemische Studien über die Keimwirkung (mit 1 Abb.)	254
H. Freundlich u. A. Nathansohn (Dahlem), Ueber die Lichtempfindlichkeit des Arsentrisulfidsols	258
G. Klemp u. J. v. Gyulay (Budapest), Ueber kolloide Arsenate. II. (m. 10 Abb.)	262
J. Reitschötter (Bomlitz, Hannover), Zur Koagulations-Geschwindigkeit von Kongorubinhydrosolen in Gegenwart von Harnstoff und Rohrzucker	268
A. Ackermann, Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes (mit 7 Abb. und 2 Tafeln)	270
W. Moeller (Hamburg), Die Gerinnungs-Erscheinungen in Gelatine-Chlor-natriumlösungen	281
Literaturübersicht	290
Referate:	
Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	304
Arbeiten über allgemeine Kolloidchemie	304
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie	305
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse	305
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie	306
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	306
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	307
Arbeiten technischen Inhalts	307
Bücherbesprechungen	308
Patentbesprechungen	308
Neue Patente	309
Notizen	309
Autoren-Register	310
Sach-Register	338

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.—

Zur Messung der Solvatation (Quellung) in Kolloiden.

Von H. Lüers und M. Schneider (München). (Eingeg. am 24. August 1920.)

Das allgemeine Interesse, welches die weitesten Kreise dem Phänomen der Quellung in dispersen Systemen entgegenbrachten, hat in den letzten Dezennien die Bedeutung dieser Erscheinung für Wissenschaft und Technik so deutlich vor Augen geführt, daß es sich erübrigt, hier weiter darauf einzugehen. Die Vielseitigkeit der Beschäftigung mit diesem Thema sowie die Verschiedenheit des verfolgten Zweckes hatten zur Folge, daß sich im Laufe der Zeit eine Reihe verschiedener Methoden herausbildeten, welche die Quellung quantitativ zu messen gestatten.

Eine Reihe dieser Methoden¹⁾ findet eine seltenere auf besondere Fälle beschränkte Anwendung, z. B. die Messung des Quellungsdrukkes oder auch des zur Kompensierung der Quellung erforderlichen Gegendrukkes (Posnjak), ferner die Verfolgung von Veränderungen in den optischen Eigenschaften des quellenden Körpers (Mathiesen), oder die Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit während der Quellung (Wo. Pauli).

Von Methoden, welche sich hingegen einer allgemeinen Anwendung erfreuen, sind drei zu nennen²⁾: 1. die Gewichtsmethode (Hofmeister). Bei dieser ist die Menge des aufgenommenen oder abgegebenen Quellungsmittels ein Maß für den Grad der Quellung oder Entquellung. In sehr zahlreichen Fällen, z. B. beim Studium der Quellung von Gelatine, Kautschuk, Kleber und vielen anderen quellbaren Substanzen, hat diese Methode die besten Dienste

getan. 2. die Volumenmethode (M.H. Fischer). Sie macht sich die Tatsache zu nutze, daß ein quellbarer Körper bei der Aufnahme des Quellungsmittels sein Volumen oft außerordentlich stark vergrößert. Die Messung der Volumenveränderung oder einer dem Volumen proportionalen Größe, z. B. der Länge läßt den Grad der Quellung quantitativ ermitteln. Eine sehr erfolgreich angewandte praktische Ausführungsform dieser Methode besteht in der Messung der Sedimentationshöhen pulverförmiger quellbarer Körper (Fibrin, Aleuron, Gelatine usw.). 3. die Viskositätsmethode (Wo. Ostwald³⁾). Mit der Aufnahme des Quellungsmediums seitens des quellbaren Körpers treten eine Reihe von Veränderungen besonders hinsichtlich des Dispersitätsgrades, auch der Formart usw. ein, welche sich in sehr empfindlicher Weise durch die Messung der inneren Reibung verfolgen lassen. In den letzten Jahren hat gerade diese Methode eine immer ausgedehntere Anwendung erfahren und in der Hand Wo. Ostwald's, Wo. Pauli's und vieler anderer zu schönen Erfolgen geführt. Meist beschränken sich die einzelnen Forscher auf die ihnen vertraut gewordenen Methoden, eine gleichzeitige Anwendung mehrerer bewährter Methoden zur Verfolgung ein und desselben Zieles treffen wir verhältnismäßig selten an, obwohl gerade einem Vergleich der einzelnen Verfahren eine besondere Bedeutung zukommt. Durch den Vergleich mehrerer Arbeitsverfahren an einem Objekt ergeben sich neue sonst verborgenbleibende Gesichtspunkte, es wird eine

¹⁾ Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909), 362 u. ff.

²⁾ Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Dresden 1920), 82.

³⁾ Wo. Ostwald, Pflüger's Arch. f. Physiol. 108, 586 (1905); Koll.-Zeitschr. 12, 213 (1913).

Kritik der einzelnen Methoden aneinander ermöglicht oder ihre Richtigkeit bewiesen.

Es ist uns nun in letzter Zeit mehr oder weniger unbeabsichtigt gelungen, jene drei oben erwähnten gebräuchlichsten Methoden zur Messung der Quellung zueinander in Vergleich zu setzen. Vor kurzer Zeit berichteten H. Lüers und Wo. Ostwald⁴⁾ über Versuche, welche die amerikanischen Forscher F. W. Upson und J. W. Calvin an der Quellung des Klebers anstellten. Sie bedienten sich der Gewichtsmethode, indem sie Weizenkleber in Scheibchenform in verschiedenen Medien zur Quellung brachten und die Gewichtsveränderung während der Quellung maßen. Der eine von uns (Lüers) verfolgte die Quellung des Gliadins, des wichtigsten an der Kleberbildung beteiligten Proteins auf dem Wege der Viskositätsmessung. Bei der Verschiedenheit des Versuchsmaterials war eigentlich keine allzu große Uebereinstimmung der Versuchsergebnisse zu erwarten, die Tatsachen bewiesen indes das Gegenteil. Die Versuchsergebnisse Upson's und Calvin's einerseits und von Lüers andererseits sind in Tabelle I und Fig. 1 niedergelegt.

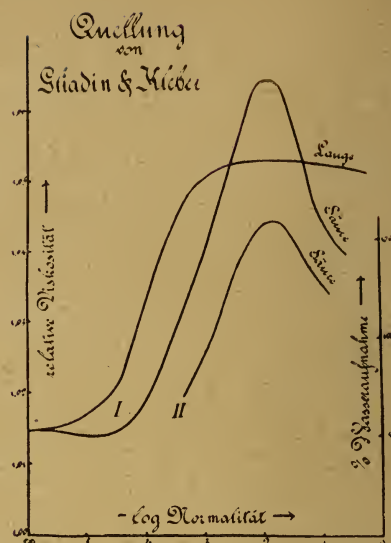


Fig. 1

Quellung von Kleber, gemessen nach der Gewichtsmethode (Upson und Calvin) und von Gliadin, gemessen durch die Viskosität (Lüers) in Milchsäure verschiedener Konzentration.

Tabelle I.

Quellung von Kleber, gemessen nach der Gewichtsmethode (Upson u. Calvin) und von Gliadin, gemessen durch die Viskosität (Lüers) in Milchsäure verschiedener Konzentration.

Kleber			Gliadin*)		
Normalität der Milchsäure	log Normalität	Gewicht des von 1 g Kleber adsorbierten Wassers	Normalität der Milchsäure	log Normalität	Relative Viskosität
0	∞	0,055	0	∞	1,0148
$2 \cdot 10^{-3}$	-2,70	1,18	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-2,82	1,0446
$5 \cdot 10^{-3}$	-2,30	1,46	$4,4 \cdot 10^{-3}$	-2,36	1,0569
$1 \cdot 10^{-2}$	-2,00	1,57	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-1,96	1,0642
$2 \cdot 10^{-2}$	-1,70	1,57	$2,8 \cdot 10^{-2}$	-1,55	1,0588
$4 \cdot 10^{-2}$	-1,40	1,44	$7,5 \cdot 10^{-2}$	-1,12	1,0457
$1 \cdot 10^{-1}$	-1,00	1,27	—	—	—
$2 \cdot 10^{-1}$	-0,70	1,15	—	—	—
$5 \cdot 10^{-1}$	-0,30	1,03	—	—	—

*) 0,053 g in 17 ccm Wasser bzw. verdünnten Alkohol.

Kurve 1 der Fig. 1 stellt die Quellung des Gliadins in Milchsäure von steigender Konzentration dar, und zwar gemessen durch die Veränderung der Viskosität, Kurve 2 veranschaulicht die Quellung des Klebers ebenfalls in Milchsäure, gemessen durch die Gewichtsveränderung vor und nach der Quellung. Wie man unschwer

erkennt, stimmen beide Kurven weitgehend in ihrem Verlauf überein. Bis zu einer Milchsäurekonzentration von 0,02 n erfolgt in beiden Fällen eine außerordentliche Vermehrung der Quellbarkeit, darüber hinaus nimmt diese rasch ab. Es ist durch diese Versuche erneut der Beweis erbracht, daß zwischen Quellbarkeit und Viskosität ein sehr enger Zusammenhang besteht und daß beide Methoden in gleich vollkommener Weise ihren Zweck, die quantitative

⁴⁾ H. Lüers u. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 27, 34 (1920).

Tabelle II.

Quellung von Gerstenmehl, gemessen durch die Viskosität und nach der Volumenmethode. (Sedimentationshöhen).

Sedimentationshöhe		Viskosität	
Pro 1 g Gerstenmehl sind in einem Gesamtvolumen von 6 ccm enthalten	Sedi- mentationshöhe in mm	Pro 1 g Gerstenmehl sind in einem Gesamtvolumen von 16 ccm enthalten	Auslaufzeit in $\frac{1}{5}$ sec.
3,0 ccm $\frac{n}{10}$ HCl	76	2,67 ccm $\frac{n}{10}$ HCl	690
2,0 "	62	1,33 "	568
1,0 "	58	0,67 "	521
0,5 "	55	0,33 "	514
0 "	59	0 "	479
0,5 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	56	0,33 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	510
1,0 "	60	0,67 "	638
2,0 "	81	1,33 "	791
3,0 "	110	2,67 "	906

Erfassung der Quellung, zu erfüllen vermögen.

— Es blieb nun noch der Vergleich zwischen der Viskositäts- und einer der Volumenmethoden übrig. Wir haben zu diesem Zwecke Versuche mit Gerstenmehl angestellt. Gleiche Gewichtsmengen 60 prozentig ausgemahlenes Gerstenmehl wurden mit dem gleichen Volumen verschiedener Quellungsmedien (Wasser, Säuren, Basen, Salzen) vermischt und einmal die Quellung durch die Messung der Viskosität, das andre Mal durch die Sedimentationshöhen verfolgt⁵⁾. Für ersteren Zweck diente ein Viskosimeter, das uns schon bei den Studien an

Weizen- und Roggenmehlen gute Dienste tat (Volumen der Kugel ca. 12 ccm, Auslaufzeit für Wasser 150/5 sec.). Für letzteren Zweck verwendeten wir kalibrierte Reagensgläser von 0,8 cm Durchmesser und 16 cm Höhe. Die Ergebnisse dieses ersten Versuches finden sich in Tabelle II zusammengestellt. Um den Beweis zu erbringen, daß die Sedimentationshöhenunterschiede, nicht etwa dadurch zustande kamen, daß die Säure oder Lauge die Quellung zu einer förmlichen Lösung, z. B. von Protein gesteigert hatte, wodurch das Volumen der unlöslichen Bestandteile eine Verminderung erfahren und eine Abnahme der Quellung vorgetäuscht hätte, versetzten wir nach dem Vorgang M. H. Fischer's gleiche Mengen der Filtrate mit gleichen Anteilen Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure.

⁵⁾ Da ein Vergleich der beiden Methoden ursprünglich nicht beabsichtigt war, stimmen hier und beim folgenden Versuch die Konzentrationsverhältnisse nicht völlig überein, was jedoch ohne Belang ist.



Fig. 2

Quellung von Gerstenmehl, gemessen durch die Viskosität und nach der Volumenmethode (Sedimentationshöhen).

Tabelle III.

Entquellung von in Säure gequollenem Gerstenmehl durch Salze, gemessen durch die Viskosität und nach der Volumenmethode.

Sedimentationshöhe		Viskosität	
Pro 1 g Gerstenmehl sind in einem Gesamtvolumen von 6 ccm enthalten	Sedimentationshöhe in mm	Pro 1 g Gerstenmehl sind in einem Gesamtvolumen von 16 ccm enthalten	Auslaufzeit in $\frac{1}{6}$ sec.
0,8 ccm $\frac{n}{10}$ HCl	119	0,67 ccm $\frac{n}{10}$ HCl	520
0,8 „ u. 3 ccm mol. KCNS	115	0,67 „ u. 0,67 ccm mol. KCNS	515
0,8 „ „ 3 „ „ KJ	112	0,67 „ „ 0,67 „ „ KJ	512
0,8 „ „ 3 „ „ KCl	70	0,67 „ „ 0,67 „ „ KCl	492
0,8 „ „ 3 „ „ KNa-Tartrat	63	0,67 „ „ 0,67 „ „ KNa-Tartrat	486
0,8 „ „ 5,2*) „ gesätt.	60	0,67 „ „ 1,16**) ccm mol. gesätt.	483
6 ccm Wasser [K ₂ SO ₄]	57	16 ccm Wasser [K ₂ SO ₄]	480

*) entspricht 3 ccm mol. K₂SO₄.

**) entspricht 0,67 ccm mol. K₂SO₄.

Es zeigte sich, daß von einer Lösungsquellung nur im stark alkalischen Bereich eine Beeinträchtigung der Ergebnisse zu befürchten war, in den weniger alkalischen, neutralen und sauren Röhrcchen war die Lösung gleich stark, im sauren Gebiete eher geringer. In Fig. 2 sind die Ergebnisse der Viskositäts- und der Sedimentationshöhenmessung graphisch in geeignetem Maßstabe zusammengestellt. Auch hieraus ist ersichtlich, daß zwischen diesen beiden Methoden im großen ganzen ein Parallelismus besteht, lediglich in nächster Nähe des mittleren, mit Wasser als Quellungsmedium enthaltenden Röhrcchens sind kleine Differenzen zu bemerken.

Noch besser vielleicht als aus diesen Versuchen geht die erwähnte Uebereinstimmung aus einer weiteren Versuchsreihe hervor. Hier verfolgten wir ganz auf die gleiche Weise wie vorher die entquellende Wirkung einer Anionenreihe auf das in Säure weitgehend gequollene Gerstenmehl. Tabelle III und Fig. 3 enthalten die Versuchsergebnisse. In Fig. 3 sind die Mittelpunkte der Sedimentoberflächen geradlinig verbunden (obere Kurve). In entsprechendem Maßstab haben wir die Viskositätswerte in die Abbildung eingetragen und dadurch die untere Kurve erhalten. Man erkennt aufs deutlichste, wie beide Kurven weitgehend parallel zueinander verlaufen. Diese Versuche erbringen somit den Beweis, daß auch zwischen der Volumenmethode und der viskosimetrischen eine weitgehende Uebereinstimmung besteht.

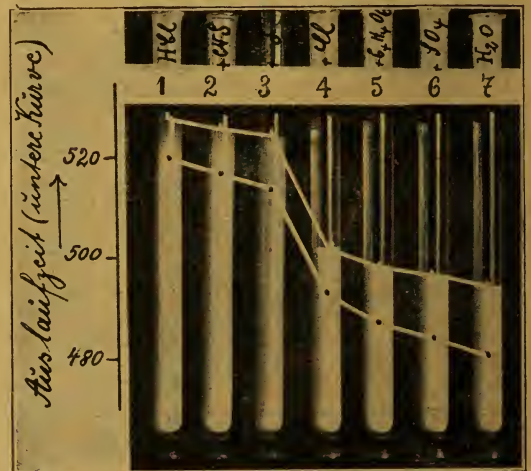


Fig. 3

Entquellung von in Säure gequollenem Gerstenmehl durch Salze, gemessen durch die Viskosität und nach der Volumenmethode.

Zusammenfassung:

Auf Grund experimenteller Versuche ließ sich zeigen, daß die drei gebräuchlichsten Methoden, welche die Verfolgung der Solvation (Quellung) gestatten, nämlich die Gewichtsmethode, die Volummethode und die Viskosimetrie zu Ergebnissen führen, welche untereinander weitgehend übereinstimmen. Sämtliche drei Methoden erfüllen in gleich vollkommener Weise ihren Zweck.

Technische Hochschule und
Wissenschaftliche Station für Brauerei,
München.

Zur Ermittlung der Refraktion gelöster, besonders kolloider Stoffe.

Von Robert Wintgen (Göttingen).

(Eingegangen am 30. Oktober 1920.)

Die von L. Lifschitz und R. Beck¹⁾ ermittelten Werte für Dichte und Lichtbrechung einer Reihe kolloider Lösungen stimmen schlecht mit den seinerzeit von mir²⁾ gefundenen Werten überein. Dieses veranlaßte mich zu einer Nachprüfung meiner Messungen. Auch schien es mir von Wichtigkeit, festzustellen, mit welcher Genauigkeit sich überhaupt die Refraktion gelöster Stoffe aus Lösungen ermitteln läßt.

Bekanntlich ist die spezifische Refraktion, nach der n - oder n^2 -Formel berechnet, mit einer gewissen Annäherung eine Konstante, und die spezifische Refraktion eines Gemisches setzt sich ungefähr additiv aus den spezifischen Refraktionen der Komponenten zusammen (im speziellen Falle ist die Molekularrefraktion gleich der Summe der Atomrefraktionen). Wenn man also die spezifische Refraktion einer Lösung und des Lösungsmittels kennt, läßt sich daraus angenähert nach der Mischungsregel die spezifische Refraktion des gelösten Stoffes berechnen

$$R_s = \frac{100}{p} \cdot R_L - \frac{100 - p}{p} \cdot R_W$$

$$= \frac{100}{p} \frac{n_L^2 - 1}{d_L} - \frac{100}{p} \frac{n_W^2 - 1}{d_W} = R_W + R_s$$

Hierin bedeuten R_s , R_L und R_W die spezifischen Refraktionen der gelösten Substanz, der Lösung und des Lösungsmittels, n_L , d_L und p Lichtbrechung, Dichte und Gewichtsprozentgehalt der Lösung. Schätzt man den Maximalfehler für p , d_L und n_L nur³⁾ auf 0,0001, 0,00005, 0,00005, so ergibt sich durch partielle Differentiation als Gesamtmaximalfehler

$$F = \frac{0,01 (R_L - R_W)}{p^2} + \frac{0,005 (n_L - 1)}{p \cdot d_L} + \frac{0,0005}{p \cdot d_L}$$

Den größten Einfluß hat ein Fehler in n_L ; besonders bei verdünnten Lösungen kann durch geringe Fehler in der Lichtbrechung und Dichte

¹⁾ L. Lifschitz u. R. Beck, Koll.-Zeitschr. 26, 10 (1920).

²⁾ R. Wintgen, Kolloidchem. Beih. 7, 251 (1915).

³⁾ Roth u. Eisenlohr schätzen in ihrem Refraktometrischen Hilfsbuch (Leipzig 1911), S. 85, die Fehler noch bedeutend höher. In Wirklichkeit ist bei den hoch konzentrierten As_2S_3 -Lösungen die Ermittlung von n_L mit Pulfrich's Refraktometer (Neukonstruktion), weil die Grenze hell-dunkel unscharf ist, mit einem größeren Maximalfehler als 0,00005 behaftet; für die 3,6475prozentige Lösung dürfte 0,000010 nicht zu hoch gegriffen sein, was einem Wert $F = 0,0031$ entspricht.

ein relativ großer Fehler in R_s hervorgerufen werden. Der Fehler F für die Refraktion des As_2S_3 beträgt unter Zugrundelegung der früher von mir gefundenen Werte nach obiger Formel 0,0330, 0,0053, 0,0028 (0,0031) bei einem Prozentgehalt 0,2025, 1,2365 und 3,6475. Betrachtet man die aus zusammengehörigen Werten von p , d_L und n_L nach meinen Messungen berechneten Einzelwerte von $R_{As_2S_3}$

p	R _{gef.}	R _{gef.} — R _{ber.} ⁴⁾
0,2025	0,3951	— 0,0236
0,2484	0,3945	— 0,0243
0,5195	0,3985	— 0,0202
0,6350	0,4158	+ 0,0029
1,12365	0,4189	+ 0,0002
1,2634	0,4173	— 0,0014
2,4524	0,4204	+ 0,0017
3,6475	0,4181	— 0,0006

so sieht man, daß die Schwankungen in R nicht, wie Lifschitz und Beck annehmen, auf Ungenauigkeiten der Analysenmethode zurückgeführt zu werden brauchen, sie sind vielmehr ohne weiteres durch die oben erwähnten geringfügigen Unsicherheiten in der Bestimmung von n_L und d_L erklärlich.

Bei der Nachprüfung meiner Messungen an neu bereiteten Lösungen haben sich dementsprechend meine früheren Zahlen für n_L und d_L bestätigt⁵⁾; die Abweichungen waren geringer als die oben geschätzten maximalen Versuchsfehler. Ein Einfluß des Dispersitätsgrades auf Dichte und Lichtbrechung ist aus meinen Versuchen nicht erkennbar. Hinsichtlich der Dichte sind diesbezügliche Versuche an einem geeigneten Material begonnen.

G. Wiegner⁶⁾ berechnet aus meinen Messungen andere und untereinander etwas schlechter übereinstimmende R -Werte. Die Abweichungen sind wohl auf den Gebrauch

⁴⁾ $R_{ber.} = 0,4187$ ist der Mittelwert aus den vier letzten konzentriertesten Lösungen, bei denen der Einfluß der Versuchsfehler natürlich am geringsten ist.

⁵⁾ Auch die andern bisherigen Angaben über die Dichte von As_2S_3 -Lösungen [Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. 67, 71 (1895), Dumanski, Zabotinski u. Ewsejen, Koll.-Zeitsch. 12, 9 (1913); 13, 222 (1913)] weichen teilweise erheblich voneinander ab, natürlich unter Berücksichtigung von Temperatur und Konzentration. Herr Lifschitz teilte mir brieflich mit, daß er eine Nachprüfung seiner Messung und eine Berichtigung seiner durch Versehen entstellten Zahlenangaben beabsichtigt.

⁶⁾ G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. 20, 7 (1917).

anderer Konstanten, vielleicht auch auf Kürzen bei der Rechnung zurückzuführen. Den Einwand Wiegner's, daß der gradlinige Lichtstrahl nur dann den ein-, zwei- oder n-fachen Weg in die Teilchen zurückzulegen habe, wenn sich sämtliche neu hinzutretenden Teilchen nur in der einen Strahlenrichtung einordnen würden, kann ich nicht gelten lassen; nach meiner Meinung müssen alle neu hinzutretenden Teilchen sich in der ursprünglichen Strahlenrichtung einordnen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, in dazu parallelen Strahlenrichtungen.

Wie ich schon früher gezeigt habe⁷⁾, führt diese geometrisch-optische Ableitung zu denselben Ergebnissen wie die Anwendung der Mischungsregel auf die Refraktion nach der n-Formel. Aus denselben geometrisch-optischen Vorstellungen ergibt sich auch die Konstanz des Ausdrucks $\frac{n-1}{d}$, wenn man die Stoffe als disperse Systeme mit Lichtäther als Dispersionsmittel auffaßt. Es sei in Anlehnung an die früheren Betrachtungen⁸⁾

⁷⁾ R. Wintgen, Ueber den Einfluß der Komplexbildung auf Raumerfüllung und Lichtbrechung usw. Diss. (Bonn 1908); Rimbach u. Wintgen, Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 323 (1910).

⁸⁾ Kolloidchem. Beih. 7, 270 (1915).

	Substanz	Moleküle	Lichtäther
Dichte	d_s	d_M	
Gewicht	p	p	o
spez. Volum	v_s	v_M	
Volum	$p \cdot v_s$	$p \cdot v_M$	$p \cdot v_s - p \cdot v_M$
Lichtgeschwindigkeit	g_s	g_M	g_A
Zeit zum Durchlaufen	t_s	t_M	t_A
Brechungssexponent	n_s	n_M	1

$$t_A = \frac{(p \cdot v_s - p \cdot v_M) K_A}{g_A}; t_M = \frac{p \cdot v_M \cdot n_M \cdot K_M}{g_A};$$

$$t_s = \frac{p \cdot v_s \cdot n_s \cdot K_s}{g_A}$$

$$t_s = t_M + t_A$$

$$\frac{p \cdot v_s \cdot n_s \cdot K_s}{g_A} = \frac{p \cdot v_M \cdot n_M \cdot K_M}{g_A} + \frac{(p \cdot v_s - p \cdot v_M) K_A}{g_A}$$

$$K_s = K_A = K_M$$

$$v_s (n_s - 1) = v_M (n_M - 1) = K.$$

Der Refraktionsausdruck $\frac{n-1}{d}$ ist also eine Konstante.

Dreiphasige Emulsionen.

Von H. Bechhold, L. Dede und L. Reiner. (Eingegangen am 18. Okt. 1920.)

(Aus dem Institut für Kolloid-Forschung zu Frankfurt a. M.; Direktor Prof. Dr. Bechhold.)

Bringt man in ein Gefäß mit zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten z. B. Benzol und Wasser ein in beiden unlösliches Pulver z. B. Ton, so schichtet sich nach dem Umschütteln das Pulver meistens quantitativ in die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten. Das Phänomen ist vielfach beobachtet und wiederholt worden [vgl. von neueren Arbeiten Hofmann¹⁾, des Coudres²⁾, Reinders³⁾]. Die Erscheinung ist ganz frappant und läßt sich ohne Versager im Reagenzglas jederzeit demonstrieren. Man hat die verschiedensten Flüssigkeiten verwendet: z. B. Wasser mit Chloroform, Xylol und Petroleum, ebenso die verschiedensten Pulver, wie Mennige,

Zinnober, Gips u. a. Durch die Anwendung des Phänomens auf die Trennung der Erze von ihrer Gangart (Schwimmaufbereitung, Flotationsverfahren) hat es in den letzten Jahren auch eine hohe technische Bedeutung gewonnen.

Nimmt man größere Mengen des Pulvers, so erhält man Emulsionen. Das Pulver umhüllt die einzelnen Tröpfchen der dispersen Phase und hindert das Zusammenfließen; es bildet ein Gerüst. Während Benzol und Wasser nach kräftigem Durchschütteln sich sofort trennen, erhält man bei Zusatz von Ton haltbare Emulsionen. Auch dieses Phänomen ist wiederholt beschrieben [siehe Pickering⁴⁾, Hofmann⁵⁾, Bancroft⁶⁾].

¹⁾ F. B. Hofmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 385 u. ff. (1913).

²⁾ des Coudres, Arch. f. Entwicklungsmechanik 7 (1898).

³⁾ W. Reinders, Koll.-Zeitschr. 13, 235 u. ff. (1913).

⁴⁾ S. U. Pickering, Koll.-Zeitschr. 7, 11 u. ff. (1910).

⁵⁾ F. B. Hofmann, loc. cit.

⁶⁾ W. Bancroft, Journ. Phys. Chem. 1912, 177, 345, 575, 739; 1913, 501 u. ff.

Wir brauchen hier kaum zu erwähnen, welche enorme Bedeutung die Kenntnis der Emulsionen, für die kaum die Grundlagen bis jetzt festgelegt sind, hat. Von der Stiefelwischse bis zur Lebertranemulsion, vom Saft der Wolfsmilch bis zum fertigen Gummi, hunderte von Spezialitäten, die wir in den Rezeptbüchern für Drogisten, in der Pharmakopöe und bei den Kosmetikern finden, die plastischen Massen, unzählige Produkte, die bisher ein höchst unwissenschaftliches Dasein führten, sind Emulsionen; sie stehen vorläufig im Verhältnis zur Wissenschaft, wie das Kochbuch zur Ernährungsphysiologie. Auch für die Metallegierungen, als Emulsionen betrachtet, dürften sich neue Anregungen ergeben. Auf der anderen Seite spielen sie in der Biologie eine überaus wichtige Rolle. Am bekanntesten unter den Emulsionen ist die Milch, nicht weniger die Nervensubstanz. Erwähnen wir zum Schluß noch, daß der Emulsionstherapie vielleicht eine erhebliche Bedeutung zuzusprechen ist, so dürfte wohl der Berechtigungsnachweis für den Plan einer eingehenden quantitativen Analyse der Emulsionen erbracht sein.

Wir haben soeben Emulsionen im allgemeinen nicht auseinandergehalten von den eingangs erwähnten dreiphasigen Emulsionen. Inwieweit wir dazu berechtigt sind, mag sich später erweisen.

Experimenteller Teil.

Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden meist in verschließbaren Meßzylindern teils von 50, teils von 100 ccm Inhalt vorgenommen. Die Flüssigkeiten und Pulver wurden eingebracht, meistens zehn Minuten kräftig geschüttelt und nach 24 Stunden langem Stehen das Volumen der Schichten in der Teilung abgelesen. Kurz nachdem die geschüttelten Massen etwas geruht hatten, trat eine Trennung der Schichten ein: unten setzte sich die spezifisch schwerere Flüssigkeit (meist Wasser) ab, auf ihr ruhte eine Emulsionsschicht und über ihr die spezifisch leichtere Flüssigkeit, z. B. Benzol. Es zeigte sich, daß nach zehn Minuten kräftigen Schüttelns das Maximum der Emulsionsbildung erreicht war und daß nach 24 Stunden weitere Trennung der Flüssigkeiten voneinander und vom Pulver nicht mehr erfolgte.

Als Flüssigkeiten verwendeten wir meistens — insbesondere für quantitative Versuche — Wasser-Benzol und Wasser-Paraffinöl. Aus Handversuchen ergibt sich jedoch, daß auch

andere nicht mischbare Flüssigkeiten, wie Wasser-Nitrobenzol, -Anilin, -Isobutylaldehyd, -Schwefelkohlenstoff u. a. mit Hilfe fester Pulver emulgierbar sind.

Wie schon erwähnt, wurden die verschiedensten feinverteilten Körper zur Emulgierung zweier Flüssigkeiten benützt. Mit Zinkstaub, Eisenstaub, Ton, Kieselgur gelingt es ebenso, wie mit Hefe, Hämoglobin oder Eiweißlösungen. Ein Vergleich zwischen diesen Versuchen ist aber nicht ohne weiteres möglich, weil außer der chemischen Verschiedenheit dieser Substanzen noch die Verschiedenheit einiger physikalischer Eigenschaften die Emulsionsbildung beeinflußt (spez. Gew., Korngröße, Benetzbarkeit).

1. Korngröße.

Es wurde Tonpulver verwendet von einem zu Kriegsseife benutzten Ton, der uns seitens der Firma Gustav Böhm, Offenbach a. M., zur Verfügung gestellt war. Der an sich schon sehr feine Ton wurde durch Aufschwemmen in Wasser und Dekantieren in drei Sorten von verschiedener Korngröße zerlegt, die wir als „grob“, „mittel“ und „fein“ bezeichnen wollen. Die groben Tonteilchen hatten etwa den fünf-fachen Durchmesser der feinen. Es wurden je 2 g Ton zu 49 ccm Wasser 49 ccm Rohbenzol⁷⁾ gesetzt und aus je zwei Proben, die übrigens voneinander kaum abwichen, das Mittel genommen. Es wurde, wie beschrieben, 10 Minuten geschüttelt und dann zum Absetzen hingestellt. Tabelle Ia zeigt die Resultate nach 24 Stunden.

Tabelle Ia.
Rolle der Korngröße der festen Phase (Ton).

	Wasser	Emulsion	Benzol
Ton grob . .	36 ccm	64 ccm	—
Ton mittel . .	29 „	71 „	—
Ton fein . .	31 „	69 „	—

Es erreicht also die Emulsionsbildung bei einer gewissen Korngröße des Tons ein Maximum und nimmt bei weiterer Vergrößerung der Oberfläche ab.

Auch Kieselgur wurde in gleicher Weise durch Aufschwemmen und Dekantieren in einem „groben“ und „feinen“ Anteil zerlegt. Der Versuch wurde wie oben, diesmal jedoch mit Reinbenzol, angestellt.

⁷⁾ Unterschied zwischen Rohbenzol und Reinbenzol siehe S. 8.

Tabelle Ib.
Rolle der Korngröße der festen
Phase (Kieselgur).

	Wasser	Emulsion	Benzol
Kieselgur grob .	51 ccm	10 ccm	40 ccm
Kieselgur fein .	38 „	60 „	2 „

Der Versuch zeigt noch charakteristischer die Bedeutung der Feinheit des Pulvers für die Emulsionsbildung. Ein Vergleich der absoluten Werte mit dem ersten Versuch ist nicht zugänglich, weil im ersten Rohbenzol, im letzten Reinbenzol verwendet wurde.

Es läge sehr nahe, die Versuche mit noch feineren Suspensionen, nämlich Suspensions-Kolloiden, zum quantitativen Vergleich durchzuführen. Versuche mit kolloidem Berlinerblau gelangen jedoch nicht, da Lösungen mit entsprechender Konzentration bereits eine Paste bilden. Versuche mit anderen sehr fein verteilten kolloiden organischen Substanzen fielen

wie folgt aus: 2 Proz. Hämoglobinlösung bzw. 2 Proz. Eiweißlösungen wurden mit gleichen Volumina (50:50 ccm) Benzol, wie üblich, behandelt. Hämoglobin gab 62 ccm Emulsion, Eiweiß 59 ccm. Wurden die wässrigen Lösungen so verdünnt, daß man aus ihnen mit einer Pipette 25 ccm Lösung mit ebensoviel destilliertem Wasser ersetzte und wieder schüttelte, so änderte sich das Emulsionsvolumen nicht. Die Hämoglobin- und Eiweißemulsionen wurden mit 2 g Ton weiter emulgiert. Das Emulsionsvolumen vergrößerte sich nicht wesentlich. Die Emulsion ist fester geworden.

II. Die Zusatzwirkung.

Als die Versuche begonnen wurden, war kein Reinbenzol zur Verfügung. Wir benutzten daher das durch Vermittlung der Kriegsrohstoffabteilung erreichbare Benzol, welches als Motortriebstoff dient. Als die Versuche (Wasser-Benzol-Ton) dann mit reinem Benzol wiederholt wurden, klappten sie nicht. Die Emulsionsbildung war überaus herabgesetzt. Vgl. Tab. II.

Tabelle II.

Emulsionsbildung mittels Ton zwischen Wasser-Reinbenzol und Wasser-Rohbenzol (50 ccm Ton Suspension + 50 ccm Benzol).

Ton/Wasser	Reinbenzol	Emulsion	Wasser	Rohbenzol	Emulsion	Wasser
1:5	—	100	Spur	—	100	—
1:10	2	55	43 mit viel Ton	—	85	15 mit 1 ccm Ton
1:20	10	40	50 „ „ „	Spur	66	34 mit viel Ton
1:50	keine Emulsionsbildung Ton im Wasser			0,5	64	36
1:100				< 1,0	61	38

Um der Ursache nachzugehen, schüttelten wir unser Rohbenzol mit etwas konzentrierter Salzsäure, wuschen es zweimal mit Wasser aus, destillierten in vier Partien und benutzten die Fraktion, welche zwischen 82—98° C übergang. Die Versuche mit dieser Fraktion gaben wieder schlechte Resultate. Wurde aber zu Reinbenzol etwas von der Substanz gegeben, welche mit Salzsäure ausgeschüttelt war (vorherige Neutralisation durch KOH), so war das Emulgierungsvermögen wieder hergestellt. Es mußte also durch eine basische Substanz bedingt sein, welche in Rohbenzol vorkommt. Als solche war mit Wahrscheinlichkeit Pyridin anzusprechen. Kontrollversuche erwiesen die Berechtigung unserer Annahme. Es war nicht nur der basische Charakter des Pyridins, welcher die Emulsionsbildung begünstigte, denn Kalilauge wirkte bei weitem nicht so stark in dem Sinne wie Pyridin.

Im Reagenzglasversuch wurde festgestellt, ob auch andere Zusätze zu Reinbenzol die

Emulsionsbildung mit Wasser bei Gegenwart von Ton begünstigen. Es ergab sich dabei die überraschende Tatsache, daß dies für alle untersuchten Stoffe zutrifft. Es wurden zugesetzt (meistens genügt bereits ein Tropfen):

Essigsäure	Natriumhydroxyd
Nitrobenzol	Natriumchlorid
Alkohol	Bariumchlorid
Benzylcyanid	Kaliumsulfat
Chlorkohlensaures Aethyl	Natriumphosphat
Aethylentetrachlorid	Magnesiumsulfat
Amylalkohol	Natriumnitrat
Dimethylanilin	Kaliumcyanat
Diäthylanilin	Kresotinsaures Natrium
Phenylhydrazin	Phenolsulfosaures Natrium
	Seignettesalz.

Zunehmender Zusatz dieser Stoffe bedingt häufig etwas Dünnerwerden der Emulsion, die dann bei weiterem Zusatz wieder fester wird. (Besonders charakteristisch bei chlorkohlensaurem Aethyl und Phenylhydrazin.) Siehe Tab. III u. IV.

Tabelle III.

Angewandt: 1 g Ton, 25 ccm molare Salzlösung, 25 ccm Reinbenzol und wachsende Verdünnung der wässrigen Lösung.

Lösung	enthält g Salz in 100 ccm Wasser	$\frac{1}{1}$ mol.			$\frac{3}{4}$ mol.			$\frac{1}{2}$ mol.			$\frac{1}{4}$ mol.			$\frac{1}{8}$ mol.		
		H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol
Kochsalz	5,846	20,5	29,0	0,5	20,5	28,0	2,0	20,5	29,0	0,5	20,5	28,5	1,0	21,0	27,0	2,0
Kaliumsulfat	10,900	9,8	40,2	Spur	10,0	40,0	Spur	12,5	37,5	Spur	12,0	38,0	Spur	13,0	37,0	Spur
Natriumazetat	13,610	21,0	27,5	1,5	20,5	28,0	2,0	20,5	28,0	1,5	20,5	27,0	2,5	21,0	28,0	1,0
Bariumchlorid	24,432	20,5	29,0	0,5	20,0	30,0	0,5	19,5	29,5	1,0	20,0	28,5	1,5	20,5	28,5	1,0
Seignettesalz	20,713	15,0	35,0	0,5	14,0	36,0	Spur	14,5	35,5	Spur	15,5	34,5	Spur	17,0	32,5	0,5
Natrium cresotinicum	16,806	12,5	38,0	Spur	13,5	37,0	"	15,5	34,5	"	19,0	30,0	1,5	20,5	28,5	1,0
Phenolsulfosaures Natrium	23,322	13,5	37,0	"	15,0	35,0	"	15,5	34,5	"	15,5	34,0	0,5	17,0	33,0	Spur
Pyridin	7,905	11,0	39,0	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Lösung	enthält g Salz in 100 ccm Wasser	$\frac{1}{16}$ mol.			$\frac{1}{32}$ mol.			$\frac{1}{64}$ mol.			$\frac{1}{128}$ mol.			$\frac{1}{256}$ mol.		
		H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol
Kochsalz	5,846	21,5	25,5	3,0	21,5	25,5	3,0	22,5	23,5	4,0	22,5	23,5	4,0	23,0	22,0	5,0
Kaliumsulfat	10,900	16,0	34,0	Spur	15,5	34,5	Spur	17,0	32,5	0,5	18,0	31,5	0,5	19,5	29,5	1,0
Natriumazetat	13,610	21,5	23,5	5,0	22,5	25,5	2,0	22,5	22,5	5,0	22,5	24,0	3,5	23,0	22,5	4,5
Bariumchlorid	24,432	21,0	27,0	2,0	21,0	27,0	2,0	21,5	24,5	4,0	21,5	26,0	2,5	21,5	25,5	3,0
Seignettesalz	20,713	15,5	31,0	0,5	20,0	29,0	1,0	21,0	27,0	2,0	21,5	27,5	1,0	21,5	27,5	1,0
Natrium cresotinicum	16,806	21,0	29,0	Spur	22,0	28,0	Spur	22,0	27,0	1,0	21,5	28,0	0,5	21,5	27,5	1,0
Phenolsulfosaures Natrium	23,322	18,5	31,5	"	20,0	29,0	1,0	22,5	26,5	1,0	23,0	25,5	1,5	23,5	25,0	1,5
Pyridin	7,905	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle IV:

Angewandt: 1 g Trockenhefe, 25 ccm Reinbenzol, 25 ccm $\frac{1}{16}$ molare Lösung, steigende Konzentration durch Zugabe reiner Reagenzien.

Lösung	$\frac{1}{1}$ mol.			$\frac{3}{4}$ mol.			$\frac{1}{2}$ mol.			$\frac{1}{4}$ mol.			$\frac{1}{8}$ mol.			$\frac{1}{16}$ mol.		
	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol
Pyridin I	24,0	12,0	21,9	20,2	35,7	—	20,0	33,9	—	18,0	33,9	—	16,7	33,3	—	16,0	34,0	—
" II	27,8	3,5	26,7	26,0	4,0	25,9	22,5	31,4	—	21,5	30,4	—	21,5	26,5	—	20,0	30,0	—
Alkohol I	21,0	33,8	Spur	20,0	33,6	Spur	20,0	32,4	—	18,5	32,7	—	17,5	32,5	—	16,5	33,5	—
" II	23,5	31,3	"	23,0	30,6	"	22,5	29,9	—	21,5	29,7	—	20,8	28,7	—	19,0	31,0	—
Kaliumsulfat I	—	—	—	—	—	—	19,0	31,0	—	18,0	32,0	—	18,0	32,0	—	18,0	32,0	—
" II	—	—	—	—	—	—	23,5	26,5	—	23,5	26,5	—	22,0	28,0	—	20,5	29,5	—

Unter den Zusätzen finden wir solche, die nur in Benzol (z. B. Nitrobenzol, Dimethylanilin u. a.), nur im Wasser (z. B. Natriumnitrat, Magnesiumsulfat u. a.) und welche, die in beiden Flüssigkeiten (z. B. Pyridin, Amylalkohol u. a.) löslich sind. Wir finden Nichtelektrolyte und Stoffe, die fast vollkommen oder nur teilweise elektrolytisch dissoziiert sind. Wir finden Säuren, Basen, Salze und bei all diesen Stoffen ist die Wirkung wenigstens qualitativ die gleiche.

Die quantitative Wirkung der Zusätze wurde in verschiedenen Versuchsanordnungen geprüft. Einmal so, daß sowohl die Menge der festen Phasen, wie auch die Flüssigkeitsvolumina konstant gehalten wurden. Dann veränderten wir außer der Menge des Zusatzes auch die Menge

der festen Phase. Und schließlich die Verhältnisse der Flüssigkeitsvolumina bei konstanter Menge fester Phase. Die beiden letzteren Versuchsreihen werden nach der Beschreibung der entsprechenden Versuchsanordnungen ohne Zusätze besprochen. (Vgl. S. 12, 14, 15.) Hier folgen Versuche mit konstanter fester Phase (Ton bzw. Hefe) und konstanten Flüssigkeitsvolumina.

Ton. Es wurden molare Lösungen nachstehender, in Benzol unlöslicher Salze und als Vergleich auch eine molare Pyridinlösung (sowohl in Wasser wie auch in Benzol gut löslich) hergestellt. Zu je 25 ccm der in der Tab. III angeführten Salzlösungen wurden 25 ccm Reinbenzol und 1 g Ton gesetzt. Dann wurde in

üblicher Weise geschüttelt und das Emulsionsvolumen nach 24 Stunden abgelesen. Zwecks Verdünnung wurde eine Pipette unter leichtem Ueberdruck durch die Emulsionsschicht hindurchgeführt, mit ihr 6,25 ccm wässrige Lösung entnommen und diese durch 6,25 ccm reines Wasser ersetzt. Später wurden 12,5 ccm Lösung mit Wasser ersetzt. Auf diese Weise wurde die Salzlösung bis zur M/256 verdünnt. Die Resultate sind in Tabelle III wiedergegeben.

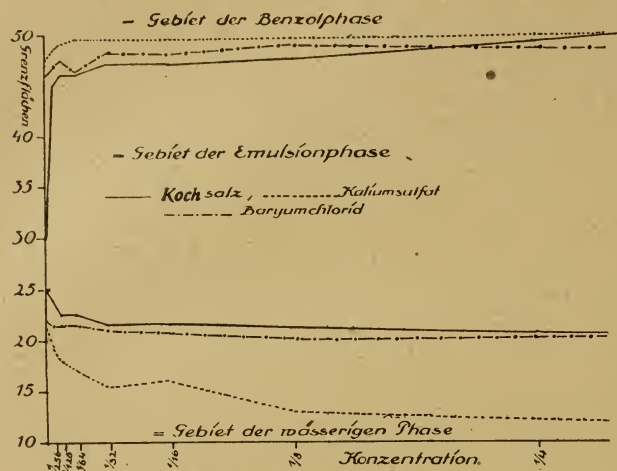


Fig. 1 25 ccm Salzlösung (wachsende Verdünnung)
+ 25 ccm Benzol (Tonemulsion).

Man sieht, daß mit abnehmender Konzentration der Salze in erster Annäherung auch das Emulsionsvolumen abnimmt. Jedoch darf man die Schwankungen des Emulsionsvolumens bei hohen Salzkonzentrationen nicht außer acht lassen. Wie aus späteren Versuchen ersichtlich (Versuche mit wechselnden Mengen Zinkstaub und Zusätze) ist das Auftreten eines Maximums des Emulsionsvolumens manchmal ganz ausgeprägt.

Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht der Salzlösungen, Wertigkeit der Ionen oder elektrolytischer Dissoziation der Salze und ihrer Wirksamkeit ist nicht festzustellen. Derartige Untersuchungen wie bei zweiphasigen Emulsionen sind hier nicht möglich [vgl. insbesondere Ellis⁸⁾, Powis⁹⁾ u. a.]. Sowohl der elektrochemische Charakter der meisten Suspensionen, wie auch rein physikalische Eigenschaften derselben komplizieren das Problem.

Hefe. Es wurden zwei verschiedenartig vorbehandelte Hefelösungen hergestellt: Je 150 ccm

käufliche Hefe wurde 15 Minuten auf 100° erwärmt, dann abgekühlt und filtriert. Es wurden die Trockenrückstände bestimmt: Bei Hefe I ergab sich 9,87 Proz. Trockensubstanz, 90,13 Proz. Wasser; bei Hefe II 34 Proz. Trockensubstanz und 66 Proz. Wasser. Aus beiden wurde eine je zweiprozentige Aufschwemmung hergestellt. Von Hefeaufschwemmung I und II wurden nun je 25 ccm mit 25 ccm Benzol und $\frac{1}{16}$ Mol pro Liter Alkohol, Pyridin bzw. Kaliumsulfat versetzt und in üblicher Weise emulgiert.

Wie aus Tabelle IV ersichtlich, entspricht jedem Zusatzstoffe bei gegebener Art und Menge von Hefe eine Konzentration, bei welcher das Emulsionsvolumen ein Maximum ist. Dann fällt das Emulsionsvolumen, um nachher wieder etwas zu wachsen. Diese Verhältnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Um eine eventuelle Wirkung des Zusatzes auf die Absetzbarkeit des Tons zu prüfen, wurden in einem graduierten Zylinder 1 g Ton mit 25 ccm Wasser geschüttelt und nachher neben der Kontrolle jeder Probe 10 Tropfen Pyridin, Alkohol, Essigsäure zugesetzt. Nur bei der Probe der Essigsäure erfolgte, was ja nicht überrascht, eine rasche Klärung. Die

Absetzbarkeit des Tons kann somit für die Beständigkeit und Volumen der Emulsion nicht in Betracht kommen.

Kontrollen, die angesetzt wurden zwecks Feststellung einer möglicherweise von der festen

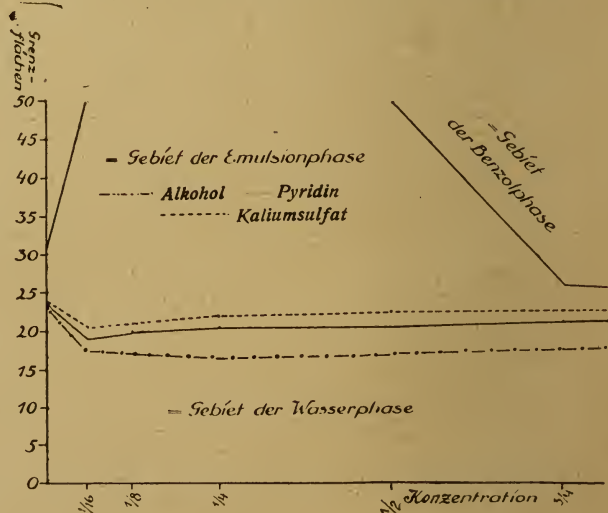


Fig. 2 25 ccm Lösung (wachsende Verdünnung)
+ 25 ccm Benzol (Hefeemulsion).

⁸⁾ C. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385.

⁹⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 91, 172 u. 186.

Phase unabhängigen Wirksamkeit der Zusätze, fielen negativ aus. Die vorher erwähnten Zusätze (Essigsäure, Nitrobenzol usw.) bildeten keine Emulsion. Die Schichten trennten sich sofort.

Die verschiedene emulgierende Wirkung verschiedener Korngröße, die schon oben erwähnt wurde, wird auch durch Pyridinzusatz beein-

flußt, und zwar bei grobem Korn verhältnismäßig stärker als bei feinem.

Durch Aufschwemmen und Dekantieren gewonnener grob- und feinkörniger Kieselgur (je 2 g) wurde mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Reinbenzol geschüttelt. Nach Ablesen dieser Versuche wurden zu denselben Emulsionen noch 2–40 Tropfen Pyridin zugesetzt.

Tabelle V.
Rolle der Korngröße der festen Phase bei Pyridinzusatz.

Kieselgur									
fein					grob				
Pyridin	Wasser	Emulsion	Benzol	Salz	Wasser	Emulsion	Benzol	Salz	
0	38,0	60,0 <small>grob fest</small>	2,0	10,0	51,0	10,0 <small>grob</small>	40,0	10,0	
2 Tr.	30,0	70,0 <small>mittel fein fest</small>	Spur	1,5	47,0	39,0 <small>grob mittel fest</small>	14,0	7,0	
10 „	31,0	68,5 <small>feiner fester</small>	0,5	1,0	45,0	47,0 <small>grob mittel fest</small>	8,0	2,5	
20 „	32,0	67,0 „	1,0	2,0	44,0	54,0 „	2,0	1,0	
40 „	33,5	65,5	1,0	3,0	43,0	54,0	3,0	1,0	

Während bei Reinbenzol sich ein starker Bodensatz von Grob- und Feinkieselgur abgesetzt hatte, war er nach Pyridinzusatz nur gering. Das Pyridin hatte also den Kieselgur gewissermaßen in die wässerigen Zwischenräume zwischen das disperse Benzol gezogen und so die Emulsionsbildung begünstigt. Bemerkenswert ist, daß auf Pyridinzusatz zu Kieselgur-emulsionen ein Maximum des Emulsionsvolumens auftritt.

III. Veränderliche Mengen der festen Phase.

Ton. Es wurden 50 g Ton mit 50 g Wasser in einer Knetmaschine zusammengeknetet. Der so gewonnene Teig mit verschiedenen Mengen Wasser verdünnt und 50 ccm dieser Verdünnung mit 50 ccm Rohbenzol versetzt, 10 Minuten geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. In der gleichen Weise wurden 50 ccm Verdünnung mit 50 ccm Paraffinöl behandelt. Die Resultate sind in Tabelle VI numerisch und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Der Verlauf der beiden Kurven in Fig. 3 ist ein sehr ähnlicher. 10 Proz. Ton auf das Gesamtvolumen vermag in beiden Fällen alles zu emulgieren. Der 20. Teil erzeugt noch ca. 50 ccm Emulsion. Die freie flüssige Phase

ist fast ausschließlich Wasser. Wenn auch die Oelphase auftritt, dann sinkt das Emulsionsvolumen rasch ab.

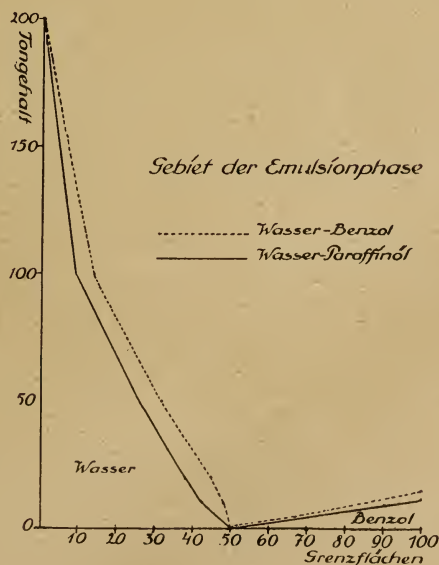


Fig. 3

Einwirkung wechselnder Tonmengen auf die Emulgierung von Wasser-Rohbenzol und Wasser-Paraffinöl.

Tabelle VI.

Einwirkung wechselnder Tonmengen auf die Emulgierung von Wasser-Rohbenzol und Wasser-Paraffinöl.

Ton g	Wasser ccm	Emul- sion ccm	Benzol	Wasser ccm	Emul- sion ccm	Paraf- finöl
10	—	100	—	—	100	—
5	15	85	—	14	86	—
2,5	34	66	Spur	32	68	—
1,0	36	63,5	0,5 ccm	45	55	Spur
0,5	38	61,0	<1,0 „	48	49	3 ccm
0,05	50	—	50,0 „	50	—	50 „

Hefe¹⁰⁾. Aus einer auf 63°¹¹⁾ erhitzte Hefe wurde eine Aufschwemmung, die 20 Proz. Trockensubstanz enthielt, hergestellt. Diese Suspension wurde in sieben Proben so verdünnt, daß verschiedene Hefekonzentrationen in je

¹⁰⁾ Die Hefezellen sind gleichmäßige etwa kugelige Gebilde von annähernd der gleichen Dimension wie unser feiner Ton. Sie wurde gewählt, um zu sehen, ob Unterschiede bestehen zwischen einem kompakten weder von Wasser noch Benzol usw. beeinflussbaren organischen Material und einem quellbaren kolloiden Pulver.

¹¹⁾ Die so behandelte Hefe scheint am geeignetsten zur Emulsionsbildung zu sein.

25 ccm Flüssigkeit waren. Es wurde zu diesen je 25 ccm Benzol hinzugefügt und wie üblich behandelt. Tabelle VII zeigt diese Resultate.

Tabelle VII.

25 ccm verschiedenen konz. Hefelösungen mit 25 ccm Benzol.

Hefe Proz.	H ₂ O	Emulsion	Benzol
20	—	50,0	—
10	10,0	40,0	Spur
5	17,5	32,0	0,5
2	21,5	28,0	0,5
1	22,0	17,0	1,0
0,4	23,0	20,0	7,0
0,1	23,0	15,0	11,5

Das Verhalten ist ähnlich wie beim Ton. Es ist nur auffallend, daß das Emulsionsvolumen hier fast stetig abnimmt. Möglicherweise liegt das an der starken Hydrophilie der Hefe.

Zinkstaub. Der gleiche Versuch wie mit Ton wurde auch mit Zinkstaub vorgenommen: 25 ccm Wasser, 25 ccm Reinbenzol und wechselnde Mengen Zinkstaub wurden zuerst ohne Zusatz, später mit 2, 4, 7 Tropfen Pyridin in üblicher Weise emulgiert.

Tabelle VIII.

Je 25 ccm Wasser wurden mit je 25 ccm Reinbenzol und wechselnden Mengen Zinkstaub geschüttelt, dann wachsende Mengen Pyridin zugesetzt.

Zink- staub g	ohne Pyridin			2 Tr. Pyridin			4 Tr. Pyridin			7 Tr. Pyridin		
	Wasser	Emul- sion	Benzol	Wasser	Emul- sion	Benzol	Wasser	Emul- sion	Benzol	Wasser	Emul- sion	Benzol
10	0	43	7	0	45,5	4,5	0	44	6	0	40	10
5	0	41	9	0	43,5	6,5	0	43	7	16	27	7
2,5	14	34	2	8,5	40	1,5	8	41	1	8,5	41	0,5
1,0	10	37,5	2,5	13,5	34	2,5	14,5	33,5	2	15,5	33,5	1
0,5	24	3	23	23	13	14	22,5	22,5	5	21	26	3
0,2	fast 25	1-	24	23,5	12,5	14	23,5	16,5	10	23	15	12
0,05	„ 25	Traube	25	24,5	Sack	25	24,5	Sack	25,5	24	Sack	26

Wie aus der ersten Kolonne der Tabelle VIII ersichtlich, ist die Menge der festen Phase auch hier für die Emulsionsbildung ausschlaggebend. Wenn wir uns zu, der Ansicht bekennen, daß die Emulsionsbildung bedingt ist durch eine Membran, welche die feste Phase um die disperse flüssige Phase bildet, so sind die obigen Ergebnisse ohne weiteres verständlich. Zur Umhüllung eines Tropfens ist eben eine gewisse minimale Menge fester Phase erforderlich: je feiner das Pulver ist, um so mehr Tropfen wird es umhüllen können, um so mehr Emulsion kann sich

bilden. Ferner bei gleicher Korngröße wird sich um so mehr Emulsion bilden können, je mehr festes Pulver (Emulsionsbildner) vorhanden ist. Das gilt, bis ein Maximum erreicht ist, nämlich das Emulsionsoptimum. Jedoch ist eine Abweichung bei der Benzolphase auffallend. Während wir bei abnehmender Ton- und Hefemenge eine stetige Zunahme der Benzolphase wahrnehmen, nimmt bei Zinkstaub die Benzolphase zunächst ab, um erst nach Durchlauf eines Minimums stetige Zunahme aufzuweisen.

Es scheint, daß das Volumen der Emulsion vom spezifischen Gewicht der

festen Phase und der beiden Flüssigkeiten abhängt.

Wie aus geometrischen Ueberlegungen (siehe S. 18) folgt, ist zu jedem Volumen disperser Phase ein minimales Volumen der anderen flüssigen Phase bestimmt (diese Verhältniszahl ist 1,35). Ist das spezifische Gewicht der dispersen Phase leichter wie das der äußeren Phase, so wird die Emulsion nach oben, ist sie schwerer, dann wird sie nach unten zusammengepreßt. Falls der Unterschied der spezifischen Gewichte der inneren und äußeren Phase nicht groß ist — dies wird von der Art und Menge fester Substanz abhängen —, so kann sich die Emulsion ausbreiten.

Wenn wir beachten, daß die meisten Emulsionszustände praktisch nur als ein labiles Gleichgewicht anzusehen sind und daß bei inniger Mischung die Viskosität und Trägheit der Teilchen eine große Rolle bei der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes spielt, dann ist es verständlich, daß, falls Ueberschuß an äußerer Phase vorhanden ist, die Entmischung begünstigt wird. Eine ähnliche Unstetigkeit findet man, wenn man aus verschiedenen Mengenverhältnissen der Flüssigkeiten bei konstanter Menge fester Substanz ausgeht. Ist die Benzol-

phase im großen Ueberschuß, dann bildet Zink keine Emulsion, bleibt jedoch in der Benzolphase und bildet einen Sack in der Grenzfläche.

Die Wirkung des Pyridins bei den verschiedenen Mengen Zinkstaub (horizontale Linien der Tabelle VIII) ist eine ähnliche, wie sie bei anderen Zusätzen (Ton und Hefe) beobachtet wurde (S. 9). Die dort besprochene Minima bzw. Maxima scheinen auch hier vorhanden zu sein, wenn sie auch nicht immer im Versuchsbereich liegen. Diese Maxima liegen bei verschiedenen Zinkstaubmengen bei verschiedenen Pyridinkonzentrationen.

IV. Das Emulsionsvolumen.

Um festzustellen, was der Gehalt verschiedener Emulsionsvolumina an den einzelnen Bestandteilen ist, wurde die Emulsion fraktioniert zentrifugiert. Es ist zu erwarten, daß in dieser Weise zuerst der Ueberschuß der äußeren Phase frei wird.

Ton-Wasser-Benzol-Emulsionen, die durch das Schütteln von verschiedenen Mengen Ton mit gleicher Volumina H_2O und Benzol entstanden sind, wurden 15 Minuten, dann 30 Minuten an der Wasserezentrifuge, schließlich 30 Minuten an der elektrischen Zentrifuge zentrifugiert.

Tabelle IX.
Zentrifugieren von Ton-Benzol-Wasser-Emulsionen.

		Ton 5 g/100 ccm				Ton 2,5 g/100 ccm				Ton 1,25 g/100 ccm				Ton 0,5 g/100 ccm				Ton 0,25 g/100 ccm			
		Ton	Wasser	Emulsion	Benzol	Ton	Wasser	Emulsion	Benzol	Ton	Wasser	Emulsion	Benzol	Ton	Wasser	Emulsion	Benzol	Ton	Wasser	Emulsion	Benzol
Wasser-Zentrifuge	15'	1,5	6,0	9,0	0	0,5	3,5	11,5	0	Spur	3	12	0	0,2	2,0	10	3,0	Spur	2,5	1,5	11,0
	30'	1,5	6,0	9,0	0	0,5	3,5	11,5	0	0,4	3	12	0	0,2	2,2	4,8	8,0	„	2,5	1,5	11,0
Elektr. Zentr.	30'	1,7	6,7	7,8	0,5	0,7	4,5	9,0	1,5	0,7	4	1	10	0,5	3,0	<0,5	11,5	Schichten getrennt			

Tabelle IX zeigt, daß die Abnahme des Emulsionsvolumens unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft in ähnlicher Reihenfolge und Art folgt, wie unter dem Einfluß der Schwerkraft, wenn viel fester Körper von hohem spezifischen Gewicht zugegen ist. Bei den Tonemulsionen wird erst Wasser abzentrifugiert. Dann erst erfolgt die Abscheidung vom Benzol, die mit Trennung der Emulsion einhergeht.

V. Wechselnde Mengen der flüssigen Phasen.

In den bisher beschriebenen Versuchen haben wir die Emulgierbarkeit zweier Flüssigkeiten

mittels verschiedener Mengen eines feinverteilten festen Stoffes unter Hinzufügung verschiedener in geeigneten Konzentrationsverhältnissen emulsionfördernder Substanzen behandelt. Wir fanden, daß genügende Mengen fester Substanz, insbesondere solcher, deren spezifisches Gewicht klein ist, in weiten Grenzen verschiedene Mengenverhältnisse von Flüssigkeiten beständig emulgieren können.

Hält man jedoch die Menge der festen Phase konstant, so kann man Einblick gewinnen in die gegenseitige Beeinflussung der flüssigen Phasen und in die quantitative Wirkung des Zusatzes. Derartige ausführliche Versuche wur-

den mit Hefe-Benzol-Wasser und Ton-Benzol-Wasser ausgeführt.

Ton. 1 g getrockneter Ton wurde mit je 50 ccm Gesamtflüssigkeit, bestehend aus Benzol und Wasser, in wechselnde Verhältnisse versetzt und in bekannter Weise emulgiert. Die Reihenfolge des Zusammenbringens war Ton, Benzol, Wasser. Das Ablesen der Resultate geschah auch hier nach 24 Stunden.

Tabelle X.
Wechselnde Flüssigkeitsmengen
(Reihenfolge Ton-Wasser-Benzol).

	Flüssigkeits- Verhältnisse	Wasser	Emul- sion	Benzol
I	5 H ₂ O / 45 Benzol	5	—	45
II	10 " / 40 "	10	1,5	39
III	15 " / 35 "	15	2,5	33
IV	20 " / 30 "	15	35,0	Spur
V	25 " / 25 "	21	29,0	"
VI	30 " / 20 "	26	24,0	"
VII	35 " / 15 "	32	18,0	"
VIII	40 " / 10 "	38	12,0	"
IX	45 " / 5 "	44	6,0	"

In der ersten Kolonne der Tabelle X entspricht dem Verhältnis 20 ccm Wasser zu 30 ccm Benzol ein Maximum des Emulsionsvolumens, ein Maximum der verbrauchten Menge Benzol, jedoch kein ausgeprägtes Maximum der verbrauchten Menge Wasser. Die Emulsion ist grobkörnig. Verändert man jedoch die Mischungsreihe, wie es bei anderen Versuchen (siehe Tabelle XIa, ohne Pyridin) geschehen ist (Ton-Wasser-Benzol), dann ist der Endzustand ein verschiedener, das Emulsionsmaximum liegt bei 30 ccm Wasser zu 20 ccm Benzol.

Dann wurden zu der Emulsionsreihe (Tabelle XIa) 2 Tropfen Pyridin zu jeder Probe hinzugefügt und neu emulgiert (10 Minuten langes Schütteln, Ablesung nach 24 Stunden). Das Maximum des Emulsionsvolumens hat sich vom Verhältnis 30 ccm Wasser : 20 ccm Benzol zu 20 ccm Wasser : 30 ccm Benzol verschoben. Die Emulsion ist fest geworden und bleibt auch bei wasserreicheren Mischungen so. Verfährt man ähnlich weiter, indem man 4, 7, 10, 15, 20 und 40 Tropfen Pyridin zusetzt, so verschiebt sich das Maximum des Emulsionsvolumens noch weiter in der Richtung der wasserarmen Mischungen. Bei 10 Tropfen Pyridin liegt es bei 15 ccm Wasser : 35 ccm Benzol. Die Emulsion wird dabei auch fester und feiner. Auch fällt bei Gegenwart von Pyridin das Emulsionsvolumen nicht so steil ab, wenn man sich den in wasserreicheren Mischungen nähert. So wird bei Gegenwart von 10 Tropfen Pyridin geringe Menge Wasser in viel Benzol und wenig Benzol in viel Wasser vollständig emulgiert.

Anschaulich zeigt diese Verhältnisse die graphische Darstellung in Fig. 4. Auf der Abszisse werden die Mischungsverhältnisse von Wasser und Benzol aufgetragen, auf der Ordinate die Anzahl der Tropfen Pyridin. Zu jeder Verhältniszahl Wasser-Benzol gehören zwei Kurven, die die Abnahme der Flüssigkeitsvolumina mit der Vermehrung des Pyridinzusatzes veranschaulichen. Zwischen einem solchen Kurvenpaar liegt ein Gebiet, welches der Emulsionphase angehört. Rechts von diesem Bereich liegt dasjenige des reinen Benzols, links das des Wassers. Man sieht so anschaulich die Verschiebung des Emulsionmaximums mit dem Pyridinzusatz.

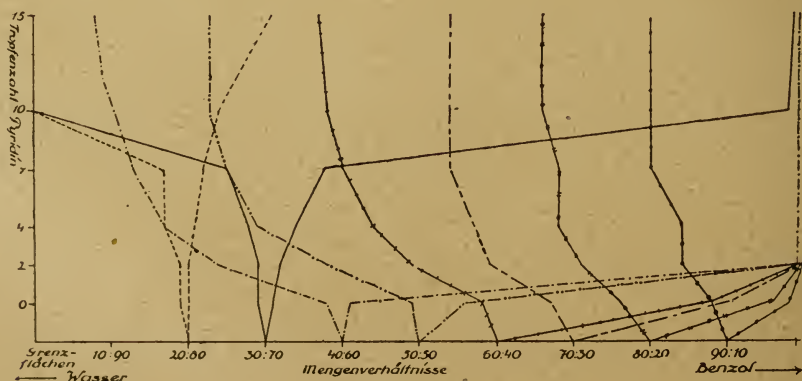


Fig. 4 Emulsionsbildung bei verschiedenen Flüssigkeitsverhältnissen.

Anmerkung: Ein jedes Kurvenpaar umschließt das Gebiet der entsprechenden Emulsion. Links des Kurvenpaares liegt das Gebiet der Wasser-Phase, rechts das der Benzol-Phase.

Tabelle XIa.

Wechselnde Flüssigkeitsmengen bei Pyridinzusatz (a), später Salzsäurezusatz (b).

Flüssigkeits- verhältnisse Wasser/Benzol	ohne Pyridin			2 Tr. Pyridin			4 Tr. Pyridin			7 Tr. Pyridin			10 Tr. Pyridin			15 Tr. Pyridin			20 Tr. Pyridin			40 Tr. Pyridin		
	Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm		Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm		Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm		Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm		Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm		Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm		Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm		Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm	
5 / 45	5,5	—	45,0	5,0	—	45,0	5,0	—	45,0	5,0	—	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0
10 / 40	10,5	grob 0,5	40,0	10,5	grob 0,5	40,5	10,0	grob 2,0	39,5	10,0	grob 2,5	39,0	—	13,0	38,0	—	16,5	34,5	—	19,0	32,0	—	21,0	30,0
15 / 35	15,5	„ 1,0	34,5	15,5	„ 1,5	34,0	15,0	„ 3,0	33,0	13,5	fest 6,5	31,0	—	49,5	1,5	—	50,0	1,0	—	50,0	1,0	—	50,0	0,5
20 / 30	20,5	„ 1,5	29,5	13,0	fest 38,0	0,5	9,0	fest 42,0	0,5	7,0	„ 44,0	0,5	5,0	46,0	0,5	4,5	46,5	0,5	4,0	46,5	0,5	5,0	46,0	Spur
25 / 25	25,5	„ 3,5	22,0	20,0	„ 31,0	0,5	16,0	„ 35,5	Spur	14,0	„ 37,5	Spur	12,5	38,5	Spur	12,5	38,5	Spur	12,0	39,0	Spur	13,0	38,0	„
30 / 20	29,5	„ 15,5	5,5	25,0	„ 25,5	Spur	22,5	„ 28,0	„	21,0	„ 30,0	—	20,0	31,0	—	19,5	31,5	—	19,0	32,0	—	21,0	30,0	—
35 / 15	34,5	„ 12,0	4,5	30,5	„ 20,5	„	29,5	„ 21,5	—	28,5	„ 23,0	—	27,5	23,0	—	27,5	23,0	—	27,5	23,0	—	30,5	20,5	—
40 / 10	39,0	„ 10,0	2,0	36,5	„ 14,5	—	36,0	„ 16,0	—	35,5	„ 16,0	—	35,0	17,0	—	35,0	17,0	—	35,0	17,0	—	37,5	13,5	—
45 / 5	44,5	feiner 5,0	1,0	43,0	„ 8,0	—	43,0	„ 8,0	—	42,5	„ 10,0	—	42,5	10,0	—	42,5	10,0	—	42,5	10,0	—	44,0	7,0	—

Tabelle XIb.

Flüssigkeits- Verhältnisse Wasser/Benzol	20 Tr. Salzsäure			22 Tr. Salzsäure			24 Tr. Salzsäure			26 Tr. Salzsäure			30 Tr. Salzsäure			35 Tr. Salzsäure			40 Tr. Salzsäure			60 Tr. Salzsäure			
	Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. Benzol ccm		
5 / 45	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	8,0	42,0	—	8,0	42,0	—	1,0	9,0	41,0
10 / 40	—	11,0	40,0	1,0	11,0	38,0	1,0	12,5	38,0	1,5	12,5	38,0	1,0	14,0	36,5	1,0	14,0	36,5	—	50,0	1,0	—	51,0	1,0	
15 / 35	—	50,0	1,0	1,0	48,0	1,0	—	50,0	1,0	3,0	43,0	5,0	4,5	46,0	1,0	2,0	46,0	1,0	2,0	48,0	1,0	5,5	45,5	1,0	
20 / 30	6,0	44,5	0,5	8,0	41,0	1,0	5,5	45,0	1,0	7,0	42,0	1,0	7,5	43,0	1,0	7,0	43,0	1,0	7,0	45,0	0,5	7,0	44,0	0,5	
25 / 25	9,5	41,0	0,5	10,0	39,5	0,5	10,5	41,0	0,5	10,5	40,0	0,5	11,0	40,0	0,5	11,0	40,0	0,5	11,0	40,0	0,5	12,0	40,0	0,5	
30 / 20	13,5	37,0	Spur	14,5	35,0	0,5	14,0	37,0	0,5	14,5	37,0	Spur	15,0	36,0	0,5	15,0	36,0	0,5	15,0	36,0	Spur	17,0	34,0	Spur	
35 / 15	20,0	31,0	—	20,5	29,0	Spur	20,0	31,0	Spur	20,5	30,5	„	21,0	30,0	Spur	21,5	30,0	—	21,5	30,0	—	22,5	29,0	„	
40 / 10	24,5	27,0	—	26,5	23,5	—	25,0	26,0	—	25,0	26,0	„	25,5	26,0	„	25,5	26,0	„	25,5	26,0	—	27,0	25,0	—	
45 / 5	30,0	21,0	—	14,0	36,0	—	24,0	27,0	—	24,0	27,0	—	24,5	27,0	—	26,0	26,0	—	25,0	26,5	—	25,0	26,5	—	

Man kann auch sehen, daß die Wirkung des Pyridins am kleinsten ist, wenn viel Wasser da ist. Sie erreicht ihr Maximum bei den Verhältnissen 15 ccm Wasser : 35 ccm Benzol, also wie wir weiter unten sehen werden, ungefähr bei dem Verhältnis der Flüssigkeiten, in dem die Emulsion möglichst zusammengepreßt ist.

Eine weitere bemerkenswerte Erscheinung ist die unstetige Abnahme der Volumina, der flüssigen Phasen bei Zusatz von Pyridin. Man kann auch hier sagen, daß der Ueberschuß an Wasser die Emulsionsbildung hindert.

Um die Rolle der Basizität des Pyridins bei der Zusatzwirkung feststellen zu können, haben wir die Emulsion mit 40 Tropfen Pyridin versetzt und mit 4—5 Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,12) auf Lackmus neutralisiert. Nach 4 Tropfen Salzsäure war die Lösung noch deutlich alkalisch, der folgende Tropfen machte sie sauer. Es wurden noch 15 Tropfen — zusammen 20 Tropfen — Salzsäure hinzugefügt und wie anfangs beschrieben, weiter verfahren. Nach 24 Stunden war die Reaktion eben schwach sauer, trotz des angewandten Ueberschusses an Salzsäure.

Wie aus der ersten Kolonne der Tab. XIb ersichtlich ist, ist die Wirkung der zugefügten Salzsäure keine aufhebende, sondern eine dem Pyridin ähnliche. Der Emulsionsbereich wird mit wachsender Menge Salzsäure immer breiter. Das Maximum verschiebt sich in der Richtung der benzolreichen Mischungen. Bei 40 Tropfen Salzsäure wird die unstetige Veränderung der Benzolphase mit dem wechselnden Verhältnis Wasser/Benzol sehr ausgeprägt.

Hefe. Versuche wurden mit zehnprozentiger Hefelösung (10 ccm) und wechselnde Mengen Wasser-Benzolgemisch angesetzt.

Die in Tabelle XII befindlichen Resultate entsprechen vollkommen den mit Ton gefundenen.

VI. Oberflächenspannung der flüssigen Phasen und ihre Veränderung auf Einwirkung von Zusätzen.

Um den Einfluß der Oberflächenspannung auf die Emulsionsbildung zu ermitteln, wurde die der einen flüssigen Phase gegenüber der zweiten mittelst des Stalagmometers gemessen. Es wurden 30 ccm Wasser mit 70 ccm Benzol geschüttelt. Das abgeschiedene Benzol in ein Gefäß mit weitem Hals gebracht. Das Stalagmometer wurde mit Wasser gefüllt. Während der Messung, die in üblicher Weise geschah, wurde die Austropföffnung des Stalagmometers in das Benzol hineingesenkt.

Tabelle XII.

10 ccm zehnprozentige Hefelösung mit wechselndem Mengenverhältnisse der Flüssigkeiten.

	Wasser/Benzol	ohne Pyridin			2 Tr. Pyridin			4 Tr. Pyridin			7 Tr. Pyridin			10 Tr. Pyridin			15 Tr. Pyridin			20 Tr. Pyridin			40 Tr. Pyridin		
		Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol
I	0 40	4,5	5,5	4,0	5,0	6,0	39,0	10,5	0,5	39,0	10,5	1,0	38,5	10,0	2,0	38,0	6,0	6,0	3,8	6,0	13,5	37,5	2,0	9,5	38,5
II	5/35	10,0	9,0	31,0	8,0	16,0	26,0	8,5	41,0	0,5	0,5	42,0	0,5	7,5	42,0	0,5	7,5	42,0	0,5	9,0	41,0	8,5	8,5	41,5	Spur
III	10/30	15,5	7,5	27,0	14,0	36,0	Spur	13,0	37,0	Spur	Spur	37,5	Spur	12,5	37,5	Spur	13,5	36,5	Spur	13,5	36,5	15,5	15,5	34,5	„
IV	15/25	17,5	32,5	—	16,0	34,0	„	15,5	34,5	„	„	34,0	„	16,0	34,0	—	10,5	33,5	—	17,5	32,5	„	18,5	34,5	„
V	20/20	24,0	26,0	—	21,5	28,5	—	20,5	29,5	—	—	29,0	—	21,0	29,0	—	22,0	28,0	—	22,0	28,5	—	23,0	27,0	—
VI	25/15	29,0	21,0	—	27,0	23,0	—	26,5	23,5	—	—	23,5	—	28,0	22,0	—	29,0	21,5	—	29,0	21,0	—	29,5	20,5	—
VII	30/10	34,0	16,0	—	34,0	16,0	—	32,5	17,5	—	—	18,0	—	33,5	16,5	—	35,0	15,0	—	35,5	14,5	—	30,5	13,5	—
VIII	35/5	38,5	11,5	—	41,5	8,5	—	40,0	10,0	—	—	11,0	—	40,5	9,5	—	41,5	0,5	—	42,5	8,0	—	43,5	6,5	—

Tabelle XIIIa.

Beeinflussung der Grenzflächenspannung durch Zusätze,
angegeben in Tropfenzahlen (30 ccm H₂O + 70 ccm Reinbenzol).

Zusatz	ohne	2 Tr.	4 Tr.	7 Tr.	10 Tr.	15 Tr.	20 Tr.	40 Tr.
Pyridin	12,5	13,0	13,0	13,0	13,5	13,9	14,2	15,9
Phenylhydrazin	12,5	13,2	14,0	14,7	16,0	18,1	19,8	25,0
Essigsäure	12,5	12,75	13,0	13,4	13,8	14,4	15,7	17,4
Alkohol	12,5	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9	13,1	13,5
Nitrobenzol	12,5	12,5	12,5	12,5	12,4	12,3	12,1	12,0
Dimethylanilin	12,5	12,5	12,5	12,5	12,6	12,7	12,8	13,0
Diäthylanilin	12,5	12,5	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0
Amylalkohol	12,5	12,6	12,8	13,1	13,9	14,7	15,6	18,0
Chlorkohlensaures Aethyl	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Benzylcyanid	12,5	12,7	12,9	13,2	13,4	13,5	13,7	14,6
Aethylentetrachlorid	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0	13,1	13,5

Es wurden stets viele Messungen in gleicher Weise durchgeführt. Um den Einfluß der Zusätze auf die so gemessene Oberflächenspannung zu ermitteln, wurden zu den Wasser-Benzolgemischen noch 2, 4, 7 usw. Tropfen Pyridin, Phenylhydrazin, Essigsäure usw. zugesetzt. Tabelle XIIIa u. b zeigt die Resultate in Tropfenzahlen (umgekehrt proportional der Oberflächenspannung).

Tabelle XIIIb.

25 ccm $\frac{m}{l}$ Salzlösung + 25 ccm Benzol.

Lösung	Tr.
Kochsalz	17,5
Kaliumsulfat	22,0
Natriumazetat	17,4
Bariumchlorid	31,5
Pyridin	20,5
Seignettesalz	23,1
Natrium cresotinicum	40,7
Phenolsulfosaures Natrium	24,0

Pyridin zeigte sich als nur mäßig oberflächenaktiv in der oben beschriebenen Anordnung, Phenylhydrazin dagegen außerordentlich stark. Eine wesentliche Erniedrigung der Oberflächenspannung wurde noch auf Zusatz von Essigsäure und Amylalkohol erreicht. Nitrobenzol und chlorkohlensaurer Kalk zeigen sich vollkommen inaktiv.

Die Oberflächenspannungsaktivität der Salze wurde in ähnlicher Weise untersucht. Es wurden gleiche Volumina molarer Salzlösungen mit Benzol geschüttelt und nach der Trennung die Oberflächenspannung der Lösungen wie oben beschrieben untersucht. Es zeigte sich eine fast allgemein größere Oberflächenspannungserniedrigung der Lösungen

gegenüber Benzol, wie bei Gegenwart von Pyridin.

Hat die Oberflächenspannungsveränderung der beiden flüssigen Phasen gegeneinander einen bestimmenden Einfluß auf die Emulsionsbildung, so muß bei solchen Mengen von verschiedenen Zusätzen, die die gleiche Oberflächenspannung des Wassers gegenüber Benzol bedingen, das Emulsionsvolumen auch das gleiche sein. Es wurden zur Entscheidung dieser Frage folgende Versuche angesetzt: Zu 15 ccm Wasser und 35 ccm Benzol wurde 1 g Ton gesetzt und dann soviel Tropfen verschiedener Zusatzstoffe hinzugefügt, wie nach den obigen Bestimmungen einer gleichen Oberflächenspannung des Wassers gegenüber Benzol entsprechen, 10 Minuten geschüttelt und nach 24 Stunden abgelesen. Wie aus Tabelle XIV ersichtlich, ist das Ergebnis negativ, die Oberflächenspannung der beiden flüssigen Phasen gegeneinander ist zumindest kein allein bestimmender Faktor für die Emulsionsbildung.

Tabelle XIV.

Emulsionen von Flüssigkeitsgemischen gleicher Grenzflächenspannung.

	Tr.	H ₂ O	Emulsion	Benzol
Kontrolle	—	15,0	3,5	31,5
Pyridin	8	5,5	43,5	1,0
Phenylhydrazin	2	8,5	40,0	1,5
Essigsäure	5,5	—	49,0	1,0
Alkohol	22	5,5	44,0	0,5
Dimethylanilin	60	13,5	6,5	30,0
Amylalkohol	7	15,0	3,0	32,0
Benzylcyanid	7	15,0	2,5	32,5
Aethylentetrachlorid	25	5,0	44,5	0,5

Anhang.

VII. Das günstige Verhältnis der äußeren und inneren Phase¹²⁾ 13).

Wenn wir einen Kubus mit der Kantenlänge $2r$ mit einer Kugel möglichst erfüllt denken — wir umschreiben eine Kugel mit dem Radius r mit einem Würfel —, so verhält sich das Volumen des Würfels zu dem der Kugel wie

$$\frac{V_g}{V_i} = \frac{8 r^3}{\frac{4}{3} r^3 \pi} = \frac{6}{\pi},$$

wo V_g = Gesamtvolumen, V_i = Volumen der inneren Phase und weiter unten V_a = Volumen der äußeren Phase, $2r$ = Kantenlänge, n = Anzahl der Kugeln in einer Reihe bedeutet. Denken wir uns jetzt die Kugeln verkleinert und so im großen Würfel verteilt, daß eine jede Kugel auch von einem kleinen Würfel umschrieben gedacht werden kann. Die umschreibenden kleinen Würfel sollen den großen Würfel möglichst vollständig erfüllen. Dann ist:

$$V_g = n 8 \frac{r^3}{n^3}; \quad V_i = n \frac{4}{3} \frac{r^3}{n^3} \pi$$

das Verhältnis auch diesmal:

$$\frac{V_g}{V_i} = \frac{6}{\pi} = 1,91.$$

Das Volumen des kugelfreien Raumes ist:

$$V_g - V_i = \frac{V_g \cdot 0,91}{1,91} = V_a.$$

Für ein Volumen von 100 ccm numerisch berechnet ist:

$$V_g = 100; \quad V_i = \frac{100}{1,91} = 52; \quad V_a = \frac{91}{1,91} = 48.$$

Wählen wir aber die dichteste Packung, die bei gleichförmigen Kugeln möglich ist, dann müssen wir uns die Kugeln so in dem Würfel angeordnet denken, daß die Mittelpunkte viel solcher sich gegenseitig berührender Kugeln ein Tetraeder bestimmen. Durch eine solche Anordnung der Kugeln läßt sich der Würfel fast vollständig ausfüllen. Größere Lücken, die in jeder Reihe am Ende einmal vorkommen, sind bei genügender Anzahl von Kugeln zu vernachlässigen.

Jeder Kante des Würfels wird bei dieser Packung eine verschiedene Anzahl von Kugeln

¹²⁾ Bezüglich des hier Folgenden vgl. Lorenz, Ueber die Berechnung der Raumerfüllung der Molekeln, Zeitschr. f. anorg. Chem. 99, 258 u. ff. (1916).

¹³⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Herr Prof. W. Ostwald machte uns freundlicherweise darauf aufmerksam, daß analoge Rechnungen im Falle zweiphasiger Emulsionen von W. Ostwald (Koll.-Zeitschr. 6, 103 (1910) schon gemacht und von E. Hatschek (Koll.-Zeitschr. 6, 295 (1910) verwendet wurden.

entsprechen. Wenn die Länge der einen Kante $a = 2r$ ist, wo $\frac{r}{n_1}$ Radius der Kugel bedeutet, und die Anzahl der Kugeln an der einen Kante n_1 ist, dann entspricht die zweite Kante einer Anzahl von Kugeln $n_2 = \frac{2}{3} n_1 \sqrt{3}$ und die dritte $n_3 = \frac{n_1}{2} \sqrt{6}$. Dies ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß man den Abstand zwischen zwei Kugeln an der zweiten Kante durch die Höhe der einen Tetraederseite, an der dritten durch die Höhe des Tetraeders selbst rechnet.

Die Gesamtanzahl der Kugeln ist so:

$$n = n_1 \left(\frac{2}{3} n_1 \sqrt{3} \right) \left(\frac{1}{2} n_1 \sqrt{6} \right) = n_1^3 \sqrt{2}.$$

Der von den Kugeln erfüllte Raum:

$$V_i = \frac{n_1^3 \sqrt{2} \cdot 4 \pi r^3}{3 n_1^3},$$

da V_g wie früher $8 r^3$ ist, so findet man

$$\frac{V_g}{V_i} = \frac{8 r^3}{n_1^3 \sqrt{2} \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{n_1^3}} = \frac{6}{\sqrt{2} \pi} = 1,35;$$

$$V_a = \frac{V_g \cdot 0,35}{1,35}.$$

Für ein Volumen von 100 ccm numerisch berechnet:

$$V_g = 100; \quad V_i = \frac{100}{1,35} = 74; \quad V_a = \frac{35}{1,35} = 26$$

$$\text{und } \frac{V_i}{V_a} = 2,85.$$

Tatsächlich findet man (siehe Tab. X, XIa, XIb), daß bei vollständiger Emulgierung der beiden Flüssigkeiten die angewandten Flüssigkeitsmengen im Mittel sich wie 70 innere Phase zu 30 äußere verhalten und bis 80 innere Phase zu 20 äußere gehen. Bei 4 Tropfen Pyridinzusatz finden wir für $\frac{V_i}{V_a} = 2,68$ und $2,78$, statt $2,85$, also die beste Uebereinstimmung mit der Theorie. Es müssen also die Emulsionstropfen ganz dicht gepackt sein. — Natürlich darf man die gute Uebereinstimmung nicht überschätzen. Ganz unregelmäßig große, nach der Wahrscheinlichkeit verteilte Kugeln, können im Durchschnitt ein vom obigen nicht wesentlich verschiedenes Verhältnis liefern.

Es soll noch bemerkt werden, daß die Uebereinstimmung dazu dienen kann, daß man, falls

die spezifischen Gewichte der beiden Flüssigkeiten hinreichend verschieden sind und dadurch die Emulsion genügend komprimiert wird, aus den Volumverhältnissen der beiden Flüssigkeiten folgern kann, welches die äußere und welches die innere Phase ist.

* * *

Wenn man es wagt, die hier mitgeteilten Tatsachen zu verallgemeinern, so ergibt sich, daß für die Bildung einer Emulsion die Eigenschaften der beiden flüssigen Phasen, selbst die verschiedenen Grenzflächenspannungen, nicht bestimmend sind.

Die Ueberlegungen von Reinders¹⁴⁾ reichen nicht aus für die Erklärung der obwaltenden Verhältnisse.

Wesentlicher erscheinen die Emulsionsbildner, welche in den beiden flüssigen Phasen nicht löslich sein dürfen, und die Emulsionsförderer, welche mindestens in einer der beiden Phasen gut löslich sein müssen. Die Tatsache, daß hydrophile Kolloide, wie Eiweiß, gewisse Proteine und ähnliche wasserlösliche Substanzen Emulsionsbildner sind, spricht nicht dagegen, denn wir wissen, daß sie eine feste Membran an Grenzflächen bilden¹⁵⁾.

Ein Versuch, die Rolle der Emulsionsbildner und -förderer theoretisch zu begründen, soll die Aufgabe einer folgenden Arbeit sein.

Wie wir Seite 18 sehen, ist das möglichst günstige Emulsionsverhältnis innere Phase : äußere Phase 74:26. Hat man Ueberschuß der einen oder anderen Phase, so muß von selbst oder durch äußeren Zwang Abscheidung der überschüssigen Phase eintreten. Da es nun sehr labile Emulsionen gibt, bei denen leicht die innere zur äußeren wird und umgekehrt, so muß man theoretisch bei wiederholter Umkehrung fast vollkommene Entmischung herbeiführen können: macht man die innere zur äußeren Phase, so wird fast $\frac{2}{3}$ der ersten frei. Man trennt die so freigewordene Flüssigkeit z. B. mit Hilfe eines Scheidetrichters. Dann macht man wieder die innere Phase zur äußeren und so gewinnt man $\frac{2}{3}$ der anderen Flüssigkeit. Dieses Verfahren ist beliebig oft zu wiederholen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde an mehreren Beispielen gezeigt, daß zwei nicht mischbare Flüssigkeiten (Wasser-

Benzol, Wasser-Paraffinöl u. a.) mit Hilfe eines Pulvers (Ton, Zinkstaub, Hefe usw.) emulgierbar sind.

2. Die Emulsionsbildung ist abhängig: a) von der Korngröße des Pulvers (Emulsionsbildners). Je kleiner das Korn, um so größer die Emulgierkraft; doch scheint ein Optimum zu bestehen, jenseits dessen die Emulgierkraft wieder abnimmt. b) von der Menge des Pulvers (Emulsionsbildners): je mehr feste Phase, desto mehr Emulsion. Das Pulver bildet eine Hülle um die einzelnen Tröpfchen der inneren Phase, deren Vereinigung es hindert. Je feiner das Korn und je größer die Pulvermenge, eine um so größere Fläche kann es bedecken, d. h. um so mehr Tropfen kann es umhüllen, um so mehr Emulsion kann gebildet werden. c) von gewissen Zusätzen (Emulsionsförderern), die in einer oder in beiden flüssigen Phasen löslich sind. Während Wasser-Reinbenzol durch z. B. Tonpulver nicht emulgierbar sind, tritt Emulsion ein nach Zusatz weniger Tropfen Pyridin, Essigsäure, Alkohol, Natronlauge, Natriumnitrat usw. usw. (s. S. 8 u. f.). Zu den Emulsionsförderern gehören Elektrolyte und Nichteinktrolyte, Säuren, Basen und Salze.

3. Es wurde versucht, die Rolle der Emulsionsförderer zu klären. Dabei zeigte sich, daß die Oberflächenspannung der beiden flüssigen Phasen gegeneinander kein bestimmender Faktor für die Emulsionsbildung ist. Somit kann auch deren Beeinflussung durch die Emulsionsförderer nicht wesentlich für die Emulsionsbildung sein. Wahrscheinlich wird die Benetzbarkeit des Pulvers seitens der beiden Flüssigkeiten durch die Emulsionsförderer beeinflusst.

4. Die Systeme: Wasser-Oel-Ton, Wasser-Benzol-Ton (bzw. Zinkstaub, Hefe) wurden auf ihre optimalen Mengenverhältnisse für die vollständige Emulgierbarkeit untersucht.

5. Auf Grund geometrischer Ueberlegungen wurde das optimale Verhältnis der inneren zur äußeren Phase = 74:26 berechnet und mit dem Experiment sehr gut übereinstimmend gefunden (siehe S. 18). Im allgemeinen liegt experimentell das optimale Verhältnis zwischen 60 bis 80 Volumen der inneren zu 20 bis 40 Volumen der äußeren Phase.

6. Das Volumen der Emulsion wird beeinflusst vom spezifischen Gewicht der festen Phase und der beiden Flüssigkeiten. Große Unterschiede im spezifischen Gewicht bedingen Pressung, d. h. Verkleinerung der Emulsionschicht.

¹⁴⁾ W. Reinders, Koll.-Zeitschr. 13, 235 (1913).

¹⁵⁾ Wir sehen hier ab von den spezifischen Fällen, wie sie M. H. Fisher und M. Hooker beschrieben (Science 1916, 468 u. ff.) und die durch eine hohe Viskosität der äußeren flüssigen Phase charakterisiert sind.

Die Goldzahl elektrolytfreier Eiweißfraktionen von normalen und Immun-Seren und deren sensibilisierende Wirkung auf Suspensionskolloide.

Von Josef Reitstötter (Berlin).

(Eingegangen am 15. Mai 1920.)

Weitgehend elektrolytfreie Eiweißkörper hat wohl Wo. Pauli¹⁾ als erster dargestellt. Diese durch achtwöchige Dialyse erhaltenen Hydrosole zeigten etwas andere Eigenschaften als die gewöhnlichen Eiweißlösungen. Während aber bei dieser immerhin langen Dialyse eine Umwandlung der einzelnen Eiweißarten sehr leicht möglich ist, gestatten einige neue Verfahren der Elektro-Osmose Aktiengesellschaft zu Berlin, vollkommen elektrolytfreie Eiweißfraktionen in wenigen Stunden darzustellen, welche wohl definiert sind und im bisherigen physiologisch-chemischen Sinne einheitliche Produkte darstellen.

Ueber die Darstellungsmethode soll noch später an anderer Stelle berichtet werden. Heute sei nur über einige Reaktionen mit diesen salzfreien Eiweißkörpern berichtet, nämlich die Bestimmung der Zsigmondy'schen Goldzahl und die sensibilisierende Wirkung dieser Eiweißhydrosole auf Ferrihydroxydsole.

Es ist bereits mehrfach versucht worden, die Goldzahlen²⁾ zur Charakteristik der verschiedenen Eiweißfraktionen zu benutzen. R. Zsigmondy und Fr. N. Schulz³⁾ bestimmten auf diese Art die einzelnen Fraktionen von Hühnereiweiß. W. Heubner und Fr. Jakobs⁴⁾ versuchten so die Albumine und Globuline des Blutes zu charakterisieren. C. Lange⁵⁾ hat dann später die Goldzahlen in etwas modifizierter Form zur Charakterisierung pathologischer Verhältnisse im Liquor cerebrospinalis verwendet. Während Schulz und R. Zsigmondy zu sehr gut übereinstimmenden Werten gekommen sind, sind Heubner's Bestimmungen weniger definiert. Sämtliche von

genannten Forschern untersuchten Albumin- und Globulinpräparate besaßen außerdem die Eigenschaft, bereits ohne die Hinzufügung von Kochsalz auf das kolloide Gold in dem Sinne einer Farbenveränderung gegen violett einzuwirken. Es ist bisher jedoch nicht gelungen, diesen verunreinigenden Körper, der die Eigenschaft besitzt, hochrote kolloide Goldlösungen violett zu färben, selbst dann, wenn er anderen wirksamen Schutzkolloiden beigemischt ist, zu isolieren oder von den anderen Fraktionen vollkommen zu trennen. Beim Liquor cerebrospinalis liegen die Verhältnisse nun so, daß normaler in keiner Verdünnung mit kolloider Goldlösung reagiert, während pathologisch veränderter Liquor cerebrospinalis, insbesondere beiluetischen Erkrankungen des Zentralnervensystems eine Verfärbung der hochroten Goldhydrosole gegen violett hervorruft. Wie an anderer Stelle bereits ausführlich dargelegt worden ist⁶⁾, dürfte bei den Veränderungen des Eiweißgehaltes in pathologischen Fällen im Liquor cerebrospinalis hauptsächlich jene Eiweißfraktion entstehen, welche gegenüber kolloidem Gold nicht schützend wirkt. Da nun von den medizinischen Forschern der Liquor cerebrospinalis bei der Goldreaktion immer mit 0,4 prozentiger Kochsalzlösung verdünnt wird, so haben wir bei relativ großer Konzentration des Eiweißgehaltes noch Schutz gegenüber der Koagulation durch die 0,4 prozentige Kochsalzlösung. Mit zunehmender Verdünnung und damit einhergehender Verringerung des Eiweißgehaltes müssen wir dann eben unzweifelhaft zu einer solchen Konzentration kommen, wo die koagulierende Wirkung der Kochsalzlösung der Schutzwirkung der Eiweißkörper des Liquor cerebrospinalis überwiegt. Im normalen Liquor dürften wir hauptsächlich nur die noch später zu definierenden Euglobuline haben, denen unter den bis jetzt auf ihr Verhalten gegenüber kolloidem Gold untersuchten Körpern die größte Schutzwirkung zukommt, und wir finden daher in jenen Konzentrationen, wo bei dem pathologisch bereits veränderten Liquor cerebrospinalis Koagulation eintritt, noch ausreichenden Schutz.

¹⁾ Wo. Pauli, Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 7, 531 (1906); Wo. Pauli u. H. Handovsky, Biochem. Zeitschr. 18, 356 (1909).

²⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. analyt. Chem. 40, 705 (1901).

³⁾ R. Zsigmondy u. Fr. N. Schulz, Hofmeister's Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 3, 137 (1902).

⁴⁾ W. Heubner u. Fr. Jakobs, Biochem. Zeitschr. 58, 352 (1913).

⁵⁾ C. Lange, Zeitschr. f. Chemotherapie 1, 1; Berl. Klin. Wochenschr. 1912, Nr. 19; vgl. auch Eskuchen, Deutsche Zeitschr. f. Nervenheilk. 63, 1 (1919), wo auch sehr reichhaltige medizinische Literatur zu finden ist.

⁶⁾ J. Reitstötter, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. 1920.

Bei dem großen Interesse, daß die Goldreaktion bei der Differentialdiagnose besonders der luetischen Erkrankungen beansprucht, wäre es unbedingt nötig, die Eiweißkörper des Liquor cerebrospinalis sowohl des normalen, wie des pathologisch veränderten möglichst vollständig zu fraktionieren und die einzelnen Fraktionen auf ihre Schutzwirkung, bzw. Fällung gegenüber kolloidem Gold zu untersuchen.

Bei vorliegenden Untersuchungen waren die allgemeinen Versuchsmethoden den bereits früher von R. Zsigmondy angeführten analog. Als Goldhydrosole dienten solche, die nach Zsigmondy's Formol-Keim-Methode⁷⁾ dargestellt waren oder in der Modifikation mittelst Hydrazinsulfat⁸⁾.

Die zur Verwendung gelangenden Seren wurden nach dem bereits eingangs erwähnten Verfahren dargestellt. Jene Eiweißfraktion, welche durch halbgesättigte Ammonsulfatlösung gefällt wird, sei als Globulin bezeichnet; Paraglobuline sind dann diejenigen Globuline, welche in reinem Wasser noch löslich sind, während der in reinem Wasser unlösliche Anteil als Euglobulin bezeichnet wird. Die Albumine entsprechen der üblichen Definition.

Der Gehalt der Eiweißlösungen wurde sowohl durch Trockenbestimmung bei 110°, als auch durch Hitzeoagulation und Trocknung des Rückstandes bestimmt. Auch fällte man zur Kontrolle eine Probe mit Sulfosalizylsäure nach einem Verfahren von Grete Lasch und titrierte die überschüssige Säure mit karbonatfreier Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurück.

Interessant war auch die Bestimmung der Schutzwirkung der ursprünglichen Seren, sowie die Bestimmungen des Verhältnisses ihres Gehaltes an Albuminen und Globulinen. Der Gehalt an Kochsalz kam hier nicht in Frage, da dessen Konzentration weit unter die Schwellenzone fällt.

In folgender Tabelle seien nun die Goldzahlen einiger antitoxischer und anti-infektiöser Seren angeführt⁹⁾. Daß einige der Immunseren überhaupt keine Albumine enthielten, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß die Tiere beim Immunisieren stark und hoch gefiebert haben, wodurch nach Versuchen des hiesigen Institutes der Albumingehalt des Blutes abnimmt, wobei sich die Albumine in Globuline umwandeln¹⁰⁾, was auch aus den Goldzahlen dieser Seren sehr schön zu ersehen ist.

Tabelle I.

Art des Serums	Gesamt-Eiweiß Proz.	Albumin Proz.	Globulin Proz.	Verdünnung	Goldzahl		Rezipr. Goldzahl
					Au _f	Au _{HS}	
Normales Pferde-Serum	7,49	1,86	5,63	2500	0,0407	0,0420	25
Diphtherie-Serum	9,35	1,77	7,58	2500	0,0169	0,0167	60
Tetanus-Serum	9,06	—	9,06	2500	0,00321	0,00319	312
Schweinerotlauf-Serum	8,94	—	8,94	2500	0,00173	0,00195	580
Dysenterie-Serum (Shiga-Kruse)	8,56	—	8,56	2500	0,00342	0,00345	300
Geflügel-Cholera-Serum	8,54	—	8,54	2500	0,00235	0,00215	425
Rinder-Serum	6,38	1,25	5,13	2500	0,0336	—	30
Hammel-Serum	8,84	2,52	6,32	2500	0,0262	—	38
Hunde-Serum	8,56*	—	—	2500	0,0346	—	29
Esel-Serum (Stute)	5,42*	—	—	1750	0,0220	—	45
Esel-Serum (Hengst)	5,4*	—	—	1750	0,0238	—	41
Aszites-Flüssigkeit	4,5	0,91	3,59	1000	0,0283	—	35

Die Seren stammten aus der Wissenschaftl. Abteilung der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning zu Höchst a. Main.

*) Albumine und Globuline wurden nicht getrennt bestimmt.

Aus diesen Versuchen ersehen wir vor allem, daß die Goldzahl von der Art des Tieres nicht in charakteristischer Weise beeinflusst wird. Denn, daß die Goldzahl vom Pferde-Serum ge-

rade halb so groß ist wie die des Esel-Serums, Rinder-Serum dagegen nahezu die gleiche Goldzahl besitzt wie Pferde-Serum, läßt eine Erklärung der Schutzwirkung aus der spezifischen Tierart

⁷⁾ R. Zsigmondy, Liebig's Annalen 301, 130 (1898).

⁸⁾ J. Reitstötter, Kolloidchem. Beih. 8, 220 (1917).

⁹⁾ J. Reitstötter, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. 1920.

¹⁰⁾ Eine ausführliche Mitteilung über diese Beobachtung behalten wir uns für später vor.

wohl kaum zu; denn Hammel-Serum dagegen, ebenfalls als das Serum eines Wiederkäuers hat eine größere Schutzwirkung als Esel-Serum. Bemerkenswert ist aber immerhin, daß die Goldzahl des Serums der Eselstute innerhalb der Versuchsfehler gleich ist der des Eselhengstes. Auch Ascitesflüssigkeit postmortal oder vom lebenden Menschen entnommen, hat die gleiche Goldzahl. Weiter ersehen wir aus den in Tab. I angeführten Goldzahlen, daß dieselben auch nicht von der spezifischen Art der Seren abhängig sind. Dagegen ist die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Seren, dem Verhältnis der Albumine zu den Globulinen, deutlich zu erkennen. Tetanus-, Rotlauf-, Dysenterie- und Geflügel-Cholera-Seren, welche überhaupt keine Albumine mehr enthielten, schützten ungefähr zehnmal so gut wie die anderen noch albuminhaltigen Seren. Diese Seren gehören auch zu den am besten schützenden Körpern überhaupt und haben eine größere Schutzwirkung als die Gelatine, welche bisher als bestschützender Körper angesehen wurde.

Dies ist sehr bemerkenswert und steht auch im Einklang mit den früheren Untersuchungen, denn auch W. Heubner und Fr. Jakobs¹¹⁾ haben für Rinderglobuline Goldzahlen zwischen 0,2—0,015 gefunden, während sie von Albuminen Goldzahlen von etwa 0,16 bestimmten. Die Albumine schützen also am schlechtesten, wie auch aus den noch später folgenden Versuchen deutlich zu ersehen sein wird, während ihren Umwandlungsprodukten, den Euglobulinen, die größte Schutz-

wirkung zukommen muß. Die Paraglobuline dagegen nehmen eine mittlere Stellung ein. Sie schützen besser als die Albumine, jedoch ohne die hohe Schutzwirkung der Euglobuline zu erreichen, da die Goldzahlen der reinen elektrolytfreien Produkte kleiner sind, als die der ursprünglichen Seren.

In der folgenden Tabelle finden wir die Goldzahlen der reinen elektro-osmotisch gereinigten Albumin- bzw. Paraglobulin-Präparate.

Weder die feinen Albumine noch die Paraglobuline verfärbten die hochrote Goldlösung gegen violett. Jener fragliche Körper, der auch ohne Salzzusatz die Nuancen des Goldes etwas gegen violett hin verschiebt, und den schon R. Zsigmondy und Fr. N. Schulz¹²⁾ bei der Bestimmung der Goldzahl der Eiweißfraktionen von Hühnereiweiß ebenfalls beobachtet hatten, ebenso wie Heubner und Jakobs¹³⁾ bei ihren Goldzahlbestimmungen der durch Umkristallisieren gereinigten Eiweißkörper des Blutes, kann also in diesen elektro-osmotisch gereinigten Präparaten nicht mehr vorhanden sein. Dagegen zeigten stets die ursprünglichen Seren, welche noch das gesamte Eiweiß enthielten, eine mehr oder minder starke Verfärbung der Goldlösung, welche die exakte Bestimmung der Goldzahl oft sehr erschwert. Dieser Körper muß daher in der Euglobulinfraktion enthalten sein, unter jenen Globulinen, welche eben in elektrolytfreiem Wasser unlöslich sind und nur in Gegenwart von freien Hydroxylionen in Lösung gehen.

¹¹⁾ W. Heubner u. Fr. Jakobs, loc. cit.

¹²⁾ R. Zsigmondy u. Fr. N. Schulz, loc. cit.

¹³⁾ W. Heubner u. Fr. Jakobs, loc. cit.

Tabelle II.

Art des Serums	Albumin Proz.	Paraglobulin Proz.	Verdünnung	Goldzahl Au _f	Rezipr. Goldzahl
Normales Pferde-Serum	0,14	—	50	0,0742	15
Diphtherie-Serum	0,23	—	50	0,1032	10
Aszites-Flüssigkeit I	0,18	—	50	0,083	11
Aszites-Flüssigkeit II	3,25	—	150	0,1220	8,8
Rinder-Serum	0,26	—	100	0,1044	10
Hammel-Serum	0,26	—	100	0,1572	7
Normales Pferde-Serum	—	1,91	500	0,0239	41
Diphtherie-Serum	—	2,42	500	0,029	35
Tetanus-Serum	—	0,46	200	0,0184	54
Schweinerotlauf-Serum	—	0,78	300	0,0273	37
Dysenterie-Serum (Shiga-Kruse)	—	2,22	500	0,0256	39
Geflügel-Cholera-Serum	—	1,24	400	0,0259	39
Rinder-Serum	—	1,04	400	0,0187	59
Hammel-Serum	—	0,56	200	0,0336	30
Aszites-Flüssigkeit	—	2,35	500	0,0285	35

Auch ist noch geprüft worden, ob den Antikörpern eine Schutzwirkung zukommt. Antitoxische Seren mit verschieden hohem Antitoxingehalt gaben innerhalb der Versuchsfehler-

grenze gleiche Goldzahlen. Wie aus den in der nachstehenden Tabelle angeführten Versuchen zu ersehen ist, kommt den Antikörpern keine Schutzwirkung zu.

Tabelle III.

Diphtherie - Paraglobulin gereinigt nach:	A. E. pro 1 g Paraglob.	Paraglobulin Proz.	Verdünnung	Goldzahl Au_f	Rezipr. Goldzahl
Elektro - Osmose	2500	2,26	500	0,0290	35
Elektro - Osmose	3000	2,67	500	0,0266	38
Elektro - Osmose	6000	2,53	500	0,0221	45
Normales Pferde - Serum	—	1,91	500	0,0393	31

H. Freundlich und Brossa¹⁴⁾ haben von gut dialysierten Rinderalbuminsolen die sensibilisierende Wirkung auf Ferrihydroxydsol studiert und gefunden, daß die elektro-negativ geladenen Albuminteilchen sich mit dem positiven Ferrihydroxyd zu komplexen Albumin- $Fe(OH)_3$ -Teilchen vereinigen, die noch positiv geladen sind, aber merklich schwächer als die reinen $Fe(OH)_3$ -Teilchen. Die von Freundlich und Brossa untersuchten Albumin- $Fe(OH)_3$ -Sole verhielten sich daher wie ein positives Suspensionskolloid, das durch kleinere Elektrolytkonzentrationen gefällt wird, wobei die Natur der Anionen, ihre Wertigkeit und Adsorbierbarkeit wichtig ist. Die zur Fällung nötigen Konzentrationen sind aber der geringeren Ladung entsprechend merklich kleiner als beim reinen Ferrihydroxydsol.

Es sollte nun noch versucht werden, ob man die sensibilisierende Wirkung dieser reinen elektrolytfreien Eiweißfraktionen des Blutserums ähnlich wie es Bermann¹⁵⁾ zur Charakterisierung der einzelnen Fraktionen der Bierwürze getan hat, auch zur Charakteristik der einzelnen Eiweißkörper benützen kann. Die Versuchsmethode war die gleiche wie sie Freundlich und Brossa¹⁴⁾, sowie Reitstötter¹⁶⁾ angegeben hat. Die Konzentration der zur Verwendung gelangenden Eiweißhydrosole betrug stets 0,6 Proz. Eiweiß. Als Ferrihydroxydsol diente Liquor ferri oxydati dialysati von Merck, welcher von den noch in ihm enthaltenen Elektrolyten ebenfalls nach einem Verfahren der Elektro - Osmose - Aktiengesellschaft befreit worden war. Der Gehalt dieses Sols betrug bei allen Versuchen 0,649 Proz. $Fe(OH)_3$.

¹⁴⁾ H. Freundlich u. Brossa, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 206 (1914).

¹⁵⁾ V. Bermann, Wochenschr. f. Brauerei 37, 109, 121, 129, 137, 145, 153 (1920).

¹⁶⁾ J. Reitstötter, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. 1920.

Zu 25 ccm der Eiweißlösung ließ man aus einer Bürette tropfenweise 2 ccm Ferrihydroxydsol zufließen und fügte dann zu je 5 ccm dieses Eiweiß- $Fe(OH)_3$ -Sols 1 ccm der Elektrolytlösung hinzu, schüttelte gut um und ließ bei Zimmertemperatur 2 Stunden stehen, nach welcher Zeit man das Ergebnis beobachtete. Auch hier begnügte man sich wieder mit dem einfachen Vergleich der fällenden Wirkung in einer gegebenen Zeit, da die exaktere Messung der Koagulationsgeschwindigkeit durch ultramikroskopische Auszählung der einzelnen Teilchen¹⁷⁾ auf große Schwierigkeiten stoßen würde, da die Eiweiß-Ferrihydrosole im Kardioid - Ultramikroskop unauflösbar sind.

In nachstehender Tabelle finden wir die mittleren Werte jener Elektrolytkonzentrationen, die vollständig fällen und die es nicht mehr tun.

Wir sehen also, daß die Eiweiß-Ferrihydroxydsol gegenüber der Elektrolytkoagulation viel empfindlicher sind als die reinen $Fe(OH)_3$ -Sole. Ihre Empfindlichkeit ist aber sehr stark abhängig von der Art des Eiweiß. Die Albumin- $Fe(OH)_3$ -Sole sind bedeutend elektrolytempfindlicher als die Paraglobulin - Ferrihydroxydsol. Da die Konzentrationen von Eiweiß und $Fe(OH)_3$ in beiden Arten von Hydrosole die gleichen waren, so kann man daraus schließen, daß die Albumine eine viel größere negative Ladung besitzen als die Paraglobuline, was auch durch noch nicht veröffentlichte andere Versuche aus dem hiesigen Institut erwiesen worden ist. Bemerkenswert ist ferner, daß die Größe der sensibilisierenden Wirkung, d. h. die Ladung unabhängig ist von der Art des Tieres, dagegen ist nicht zu verkennen der Unterschied zwischen den antitoxi-

¹⁷⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 148 (1917); A. Westgren u. J. Reitstötter, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 750 (1917); Naturwissensch. 8, 277 (1920).

Tabelle IV.

Eiweißhydrosol	Fällungwert in Millimol im Liter			
	I. NaCl	II. BaCl ₂	III. K ₂ SO ₄	IV. Na-Salizylat
Aszitesflüssigkeit - Albumine . . .	0,29	0,29	0,097	0,097
Rinder-Serum-Albumine . . .	0,235	0,235	0,097	0,097
Pferde-Serum-Albumine . . .	0,235	0,235	0,097	0,097
Diphtherie-Serum-Albumine . . .	0,235	0,235	0,097	0,097
Aszitesflüssigkeit - Paraglobuline . . .	4,69	4,69	1,17	1,17
Rinder-Serum-Paraglobuline . . .	4,69	4,69	1,17	1,17
Pferde-Serum-Paraglobuline . . .	4,69	4,69	1,17	1,17
Dysenterie-Serum-Paraglobuline . . .	2,34	2,35	0,29	0,586
Diphtherie-Serum-Paraglobuline . . .	2,34	2,35	0,29	0,586
Tetanus-Serum-Paraglobuline . . .	1,17	2,35	0,097	0,097
Geflügel-Cholera-Serum-Paraglobuline	9,37	4,69	1,17	2,345
Schweinerotlauf-Serum-Paraglobuline	4,69	4,69	1,17	1,17

schen und antibakteriellen Seren. Die Paraglobuline, Diphtherie- und Tetanus-Seren müssen eine bedeutend größere negative Ladung besitzen als die Paraglobuline der normalen und antibakteriellen Seren. Wenn auch die Unterschiede vielleicht zu diagnostischen Zwecken zu gering sind, so zeigen diese Versuche doch unzweifelhaft, daß den spezifischen Antikörpern eine elektrische Ladung zukommen muß und zwar eine größere negative als Paraglobulinen normaler Seren. Es ist daher möglich, auf diese Art ohne Tierversuch Paraglobuline antitoxischer Seren von anderen zu unterscheiden.

Zusammenfassung:

1. Es wird die Goldzahl und die sensibilisierende Wirkung auf Ferrihydroxydsole von auf elektro-osmotischem Wege fraktionierten und gereinigten vollkommen elektrolytfreien Albumin- und Paraglobulinpräparaten aus normalem und Immunserum verschiedener Tiere bestimmt.

2. Die geringste Goldzahl besitzen die Albumine, die größte die Euglobuline, während die der Paraglobuline eine mittlere Stellung einnehmen.

3. Die Goldzahl ist keine charakteristische Größe für die Antikörper. Verschiedene antitoxische Seren von der gleichen Tierart haben innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler die gleiche Goldzahl, verschiedene bakterizide Seren besitzen ebenso die gleiche Schutzwirkung gegenüber kolloidem Gold wie die normalen Seren.

4. Die Goldzahl ist unabhängig von der Art des Serums.

5. Die sensibilisierende Wirkung der einzelnen weitgehend elektrolytfreien Eiweißfraktionen auf Ferrihydroxydsole ist verschieden groß. Alle Eiweiß-Fe(OH)₃-Sole sind gegenüber der Koagulation der Elektrolyte bedeutend empfindlicher als die reinen Fe(OH)₃-Sole; die Empfindlichkeit der Albumin-Fe(OH)₃-Sole ist größer als die der Paraglobulin-Fe(OH)₃-Sole.

6. Paraglobuline antitoxischer Seren kommt eine größere sensibilisierende Wirkung zu als denen normaler oder antibakterieller, woraus geschlossen werden muß, daß die spezifischen Antikörper eine größere negative Ladung besitzen als die normalen Paraglobuline.

7. Es ist möglich, ohne Tierversuch Paraglobuline von antitoxischen Seren von denen normaler auf rein physikalisch-chemischem Wege zu unterscheiden. Ihre sensibilisierende Wirkung auf Ferrihydroxydsole kann daher als Reaktion auf die Antikörper angesprochen werden.

Die Versuche werden fortgesetzt. Den Herren Professoren W. G. Ruppel und Geheimrat Frosch möchte ich auch an dieser Stelle für die Ermöglichung der Arbeit und die freundliche Beisteuerung des reichen klinischen Materials herzlichst danken.

Berlin, im Mai 1920.

Sero-Bakteriologisches Institut der Elektro-Osmose Aktiengesellschaft.

Kolloidchemie und Photographie.

Von L ü p p o - C r a m e r (München).

(Eingegangen am 5. Sept. 1920.)

L. Die Entwicklung als Keimreagens.

In der Geschichte des latenten Lichtbildes spielte vor allem die Bewertung der physikalischen Entwicklung und ihrer Leistungsfähigkeit stets eine große Rolle. Denn man glaubte vielfach annehmen zu dürfen, daß Entwicklungsfähigkeit nicht notwendigerweise an das Vorhandensein von Keimen gebunden sei und die relativ leichte Reduzierbarkeit des unbelichteten bindemittelfreien Bromsilbers durch die üblichen Entwickler lieferte noch in neuerer Zeit für diese Anschauung eine allerdings nur scheinbare Stütze.

Aber selbst die physikalische Entwicklung in ihren verschiedenen Varianten ließ man nicht immer als Beweis dafür gelten, daß chemische Veränderungen des Halogensilbers, geschweige denn gerade Silberkeime die Voraussetzung für die Bildentwicklung seien. Moser¹⁾ hob schon 1842 hervor, daß die Kondensation von Quecksilberdampf genau so vor sich gehe wie die von Wasserdampf und stellte die Daguerreotypen daher auf eine Stufe mit den von ihm zuerst eingehend studierten Hauchbildern. Hierzu möchte ich nach eigenen Versuchen bemerken, daß die Entstehung von Hauchbildern auf jodierten Silberspiegeln sowohl durch Wasserdampf, wie die leichter zu studierende durch J o d d a m p f²⁾ wesentlich andere Voraussetzungen hat als die Entwicklung durch Quecksilberdampf oder naszierendes Silber. Nach der normalen relativ kurzen Belichtung des bindemittelfreien Jodsilbers, die durch Quecksilberdampf entwickelbar ist, lassen sich noch keine Hauchbilder hervorrufen, weder durch Wasser-, noch durch Joddämpfe. Die „Entwicklung“ von Hauchbildern ist vielmehr an eine viel weitergehende Zersetzung des Jodsilbers gebunden, das sich in diesem Stadium bereits weit im Gebiete der Solarisation befindet. Die Hauchbilder sind offenbar der bereits dann merklich werdenden Dispersitätsveränderung des Jodsilbers zuzuschreiben und, wie die Entwicklung durch den Joddampf beweist, sicherlich nicht auf Silberkeime zurückzuführen. Andererseits kann man mit Quecksilberdampf nicht mehr entwickeln,

wenn man die belichtete Daguerreotypplatte kurz der Einwirkung von Joddampf aussetzt. Moser's Meinung, daß die Quecksilberdampfentwicklung nichts anderes als die Entstehung eines Hauchbildes sei, ist also nicht richtig und man kann unbedenklich für das normale Daguerreotypbild auch das Vorhandensein von Silberkeimen als entscheidend annehmen.

Es ist wohl auch geltend gemacht worden, die Glasversilberung sei ein Beweis, daß sich naszierendes Silber an Oberflächen aller Art wahllos niederschlägt, ohne daß dazu Keime bestimmter chemischer Konstitution, oder gar Silberkeime erforderlich seien³⁾. Es ist nun anscheinend noch nicht untersucht worden, ob nicht doch vielleicht auch diese Art von Silberablagerung durch Silberkeime beschleunigt würde, d. h. ob man nicht auch das latente Lichtbild durch die üblichen Versilberungsflüssigkeiten entwickeln kann. Ich habe diese Frage daher geprüft. Es war natürlich nicht zweckmäßig, gewöhnliche Trockenplatten hierfür zu verwenden, auch mußte dafür gesorgt werden, daß man ein möglichst aktives Keimmaterial zur Verfügung hätte. Ich versuchte daher Bromsilber-K o l l o d i u m emulsionsplatten, die nach passend abgestuften Belichtungen zuerst zum Zweck der Keimbloßlegung mit verdünnter Jodkaliumlösung übergossen, abgewaschen und dann in eine gut wirkende Versilberungslösung⁴⁾ gelegt wurden. Es wurde hier keine Spur von Bild erhalten. Nicht einmal der Versilberungslösung direkt zugefügtes kolloides Silber (Dextrin-Silber nach Carey Lea) hatte eine Beschleunigung der Silberreduktion zur Folge.

Es ist also für die Reduktionsmischungen, die wir als physikalische Entwickler bezeichnen, d. h. Lösungen, die durch Silberkeime leicht ausgelöst werden, ein ganz bestimmter Zustand Voraussetzung, offenbar ein besonders ausgeprägter Grad der Metastabilität⁵⁾.

Besonders lehrreiche und anschauliche Beispiele für die Tatsache, daß die Auslösung übersättigter Silberlösungen durch Silberkeime an verschiedene Bedingungen geknüpft ist,

¹⁾ J. M. E d e r, Einleitung in die Negativverfahren, 2. Aufl. (Halle 1895), 111.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 17, 27 (1915); Phot. Ind. 1915, 444.

³⁾ S. hierzu L ü p p o - C r a m e r, Phot. Korr. 1912, 217.

⁴⁾ Vorschrift bei L ü p p o - C r a m e r, Phot. Ind. 1918, Nr. 41.

⁵⁾ Vgl. L ü p p o - C r a m e r, Phot. Korr. 1912, 216 u. f.

bieten auch einige Erfahrungen bei der Herstellung der Silberfarbenskala nach dem von mir angegebenen Verfahren mit Variierung der Keimmenge⁶⁾. So hatte Pyrogallol unter denselben Bedingungen, die mit Hydrochinon und andern Reduktionsmitteln die schönsten Farbenskalen entstehen ließen, vollständig versagt, indem die der Reduktionsmischung zugefügten Keime hier überhaupt keine Wirkung erkennen ließen⁷⁾. Bei Ansäuerung der Mischung war dagegen die normale Skala erzielt worden. Es handelte sich hierbei aber nicht etwa um eine bloße Beeinflussung der Geschwindigkeit des Vorganges.

In manchen Fällen spielt auch wohl die Keim-Reichweite eine entscheidende Rolle bei der physikalischen Entwicklung⁸⁾. Auch dies kann man bei der Silberfarbenskala beobachten, indem es genügt, die Konzentration der Reduktionsmischung zu verringern, um ein Versagen der Keimwirkung zu erreichen⁹⁾. In der photographischen Schicht haben wir entsprechende Verhältnisse bei der Entstehung des dichroitischen Schleiers. Man kann sehr wohl „dichroitisch entwickeln“, d. h. unter Anwendung eines Bromsilberlösungsmittels wie Ammoniak, Rhodansalz oder Thiosulfat eine Modifikation der physikalischen Entwicklung des Lichtbildes erzielen¹⁰⁾, aber unter gewissen Bedingungen, vor allem bei grobkörnigen Emulsionen, erhält man unter gleichen Verhältnissen nur dichroitischen Schleier, d. h. eine Silberabscheidung, die nicht durch Keime wirksam beeinflusst wird.

Saure oder alkalische Reaktion spielt bei der physikalischen Entwicklung keine entscheidende Rolle. Alkalische Reaktion ist erforderlich, wenn man das Silbersalz in Form von Komplexsalzen reduziert¹¹⁾. Im allgemeinen sind die sauren Mischungen für die physikalische Entwicklung immer dann vorzuziehen, wenn man Untersuchungen über das latente Bild anstellt, da die alkalisch-physikalische Hervorrufung wegen des Erfordernisses halogensilberlösender Agenzien eine Komplikation einschließt, die die Deutung der Vorgänge erschwert. Anmerungsweise sei hier erwähnt, daß die physikalische

Entwicklung mit Quecksilber¹²⁾ (aus wässriger Lösung) trotz großer Annehmlichkeiten in ihrer Anwendung leider die Entwicklung mit Silber nicht ersetzen kann, wenn es sich um Feststellungen handelt, die den Schwellenwert betreffen. Denn die Hervorrufung mit naszierendem Quecksilber, die übrigens auch nur nach dem primären Fixieren Vorteile bietet, setzt eine erheblich größere Keimmenge, d. h. längere Belichtung voraus¹³⁾.

Regelrechte Auslösung von Silberreduktionsmischungen wird außer durch Silber auch durch andere Edelmetalle bewirkt¹⁴⁾. Dies ist für die Beurteilung der photographischen Vorgänge weniger von direkter Bedeutung als die Tatsache, daß sich auch Schwefelsilber genau so verhält wie Silber. Man erhält mit Schwefelsilber als Keimmaterial genau dieselbe Farbenskala wie mit Silber¹⁵⁾. Daß Schwefelsilber nicht schwerer als Silber, sondern sogar sehr leicht auslöst, wie auch wohl die Verschleierung von Bromsilberplatten durch Spuren von H_2S usw. beweist, ist deshalb von Interesse, weil man nach primärem Fixieren keine Keim-„Vergiftung“ im Sinne G. Bredig's durch Schwefelsilberbildung anzunehmen braucht. Eine „Keimbloßlegung nach primärem Fixieren“ durch Jodsilberlösung, die der Verfasser konstatierte¹⁶⁾, kann man daher auch wohl nur auf eine Umwandlung adsorbiert gehaltenen Bromsilbers zurückführen.

Der Einfluß des Halogensilbers im Kontakt mit dem in ihm durch Belichtung entstandenen Silber ist nun allerdings von ganz hervorragender Bedeutung, insofern als ja allein die Unkenntnis oder die Verkenntung dieser Verhältnisse die Aufklärung der Natur des latenten Bildes so lange verzögerte.

Weit mehr als die chemische Entwicklung ist die physikalische von der Verteilung des Keimsilbers im Korn abhängig und Untersuchungen des Verfassers haben ergeben, daß die Umwandlung von belichtetem Chlorsilber in Bromsilber durch Bromsalz, mehr noch von Chlor- oder Bromsilber in Jodsilber durch Jodsilber die Menge des aktiven Keimmaterials ganz beträchtlich vergrößert, indem bei der Um-

⁶⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 99 (1910); Phot. Korr. 1910, 337.

⁷⁾ Phot. Korr. 1915, 136.

⁸⁾ Phot. Korr. 1915, 108.

⁹⁾ Phot. Korr. 1910, 528.

¹⁰⁾ Lüppo-Cramer, Photographische Probleme (Halle 1907), 168 u. f.

¹¹⁾ Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, Maiheft unter XVII.

¹²⁾ Lumière u. Seyewetz, Eder's Jahrb. 1912, 113. Weitere Literatur: Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1917, 401.

¹³⁾ Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1917, 401.

¹⁴⁾ H. Weiß, Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 328 (1906); R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 65 u. 77; Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, 528.

¹⁵⁾ Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915, 106.

¹⁶⁾ Phot. Korr. 1917, 169.

wandlung Keime bloßgelegt werden, die ursprünglich zu fest eingeschlossen waren, um zur Beteiligung an der Entwicklung gelangen zu können¹⁷⁾. Man sollte daher bei allen Untersuchungen über physikalische Entwicklung von Chlor- und Bromsilber vorerst ein Jodsaltbad einschalten, um auch alles Silber, das durch die Belichtung entstand, zur auslösenden Wirkung gelangen zu lassen.

Was nun die physikalischen Entwickler selbst anlangt, soweit sie zu den hauptsächlichsten Untersuchungen über die photographischen Grundprobleme in Frage kommen, so sind vor allem diejenigen Lösungen wertvoll, die in bezug auf den Schwellenwert am meisten leisten. Hier steht in erster Reihe der zitronensaure Metol-Silberverstärker, wie er für die Verstärkung von Kollodiumplatten zuerst von A. v. Hübl empfohlen wurde. Der Verfasser veröffentlichte über diesen Verstärker bezw. Entwickler eine eingehende Studie¹⁸⁾, aus der unter andern hervorgeht, daß die physikalische Entwicklung von Halogensilber innerhalb einer Gelatineschicht andere Anforderungen an die hervorrufoende Lösung stellt als das Bromsilberkollodium, weil die Gelatine die Säure des Entwicklers teilweise adsorbiert und die Lösung daher weniger sauer macht. Entwickelt man daher ein latentes Bild auf Bromsilbergelatine mit dem für Kollodiumplatten ausgezeichnet wirkenden Metol-Silberverstärker sehr geringen Säuregehaltes¹⁹⁾, so erhält man einen starken Schleier, der vorwiegend in den tieferen Partien der Schicht sich befindet, weil infolge der Säureadsorption die Lösung mit fortschreitendem Vordringen in die Gelatine weniger sauer wird und daher „rapider“ wirkt. Der Grad der Azidität des Entwicklers bestimmt begreiflicherweise die Geschwindigkeit seiner Wirkung, aber auch die Art der Säure ist von beträchtlicher Bedeutung und die Zitronensäure zweifellos am besten geeignet. In einer Untersuchung von Lüp po-Cramer²⁰⁾: „Ueber Formen und Farben des Silbers“ wurde dies durch die

kolloidchemischen Verschiedenheiten des Silbers erklärt, das aus den einzelnen Reduktionsmischungen mit verschiedenen Säuren niedergeschlagen wird.

Da man wegen der Säureadsorption durch die Gelatine nun gezwungen ist, für die glatte physikalische Entwicklung von Gelatineschichten die Lösung viel stärker sauer zu machen, als es für Kollodiumschichten notwendig ist, so tut man bei Vergleichen zwischen der „Empfindlichkeit“ von Gelatine- und Kollodiumschichten den letzteren unrecht, wenn man die stark sauren Lösungen verwendet, wie sie für die Gelatineplatten erforderlich sind. Wie bedeutend aber der Schwellenwert und die Gesamtleistung durch den Säuregehalt der entwickelnden Lösung beeinflußt wird, geht aus meiner zitierten Untersuchung über den Metol-Silberverstärker deutlich hervor.

Nun hatte ich bei einer Untersuchung über die relative Empfindlichkeit von Gelatine- und Kollodimbromsilber annähernd vergleichbarer Korngröße gefunden, daß bei chemischer Entwicklung die Gelatineemulsion, bei physikalischer dagegen die Kollodiumemulsion überlegen war²¹⁾. Da bei diesen Vergleichen aber der für Gelatineplatten allein brauchbare sehr stark saure Entwickler benutzt worden war, so verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der Kollodiumplatte bei physikalischer Hervorrufung noch ganz beträchtlich, wenn man für die Kollodiumplatte den schwächer sauren und daher leistungsfähigeren Entwickler verwendet. Man erkennt hier besonders deutlich, wie sehr die Entwicklung als Keimreagens auch von Nebenumständen abhängig ist.

In diesem Zusammenhange mag noch auf eine weitere Nebenerscheinung aufmerksam gemacht werden, die sich bei der physikalischen Entwicklung jedem Experimentator störend aufdrängt, der nicht gerade zufällig selbst Trockenplattentechnik ist und daher nicht immer frische Platten zur Hand hat. Man erhält nämlich auch auf weniger gereiften Bromsilbergelatineplatten, wenn man sie auch nur einige Monate in der üblichen Packung Schicht auf Schicht alt werden läßt, sehr oft störende Oberflächenschleier, die um so stärker auftreten, je „rapider“ der physikalische Entwickler ist und die oft auch die eigentümlichen Figuren annehmen, die ich früher beschrieb²²⁾. Oft ist dieser Schleier so dicht, daß er das ganze Bild verdeckt und

¹⁷⁾ Lüp po-Cramer, Phot. Korr. 1912, 262, 310, 355, 440. Es möge hier erwähnt werden, daß neuerdings auch F. F. Renwick (British Journ. of Phot. 1920, 67, Nr. 3142, 451) meine Theorie der entwicklungsbeschleunigenden Wirkung der Jodsalze für zutreffend erklärt.

¹⁸⁾ Phot. Ind. 1915, 660.

¹⁹⁾ 7,5 g Metol, 5 g Zitronensäure, 500 g Wasser; zum Gebrauche mit ein Fünftel Volumen Silbernitratlösung 5 Proz. zu mischen. Nach Eder's Handbuch der Photographie 2. Aufl., 2, 263.

²⁰⁾ Koll.-Zeitschr. 14, 186 (1914). Vgl. auch Eder's Jahrb. 1914, 10.

²¹⁾ Koll.-Zeitschr. 3, 136; vgl. auch ebenda 35.

²²⁾ Lüp po-Cramer, Photographische Probleme 179 (Halle 1907).

auch durch Abreiben der feuchten Platte unter starkem Druck nicht ganz zu entfernen ist. Ob es sich hier um Ausdünstungen des besonders heutzutage leider recht unzuverlässigen Packmaterials handelt, oder ob Spuren von Gasen aus der Umwelt (H_2S oder dergl.) die Erscheinung hervorrufen, habe ich bislang noch nicht feststellen können. Es scheint mir aber wichtig, hervorzuheben, daß ich diese Erscheinung hier in München in genau derselben Weise beobachtet habe wie früher in Frankfurt, so daß irgendwelche lokale Verhältnisse, die, wie jeder Plattenfabrikant weiß, manchmal eine große Rolle in unseren Betrieben spielen, hier nicht in Frage kommen. Man verwende also für die physikalische Entwicklung von Trockenplatten stets nur möglichst frisches Material, wenn auch die betreffenden Platten bei chemischer Entwicklung nicht die geringste Spur von Alterserscheinungen wie Randschleier usw. erkennen lassen.

Der Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung in bezug auf ihre Leistung als Keimreagentien ist nun, wie aus den Untersuchungen des Verfassers hervorgeht, verhältnismäßig gar nicht so bedeutend, so lange der Reifungsgrad des Bromsilbers noch in den ersten Stadien sich befindet. Es mag hervorgehoben werden, daß man hier nur wieder ganz summarisch von dem Reifungszustande reden kann, denn es ist noch durchaus nicht ausgemacht, ob hier allein die Korngröße oder auch die andern Momente, die bei der Reifung mitspielen²³⁾, ausschlaggebend sind. Immerhin tritt der bedeutendste Vorsprung, den die chemische Entwicklung vor der physikalischen als Reagens auf schwächere Lichteindrücke aufweist, erst bei den höher empfindlichen Schichten in die Erscheinung. Dieser Umstand weckte auch in dem Verfasser zu Anfang seiner Untersuchungen auf diesem damals noch gänzlich ungeklärten Gebiete die Anschauung, daß die physikalische Entwicklung, weil sie bei hochempfindlichen Schichten erst dann möglich ist, wenn man ganz beträchtlich länger belichtet als für die chemische Hervorrufung genügt, auch andere Voraussetzungen im latenten Bilde haben müsse als diese. Ich nahm deshalb zu jener Zeit an, daß eine Veränderung des Bromsilbers anderer Art der Keimbildung vorausgehen müsse. Auf Grund späterer Untersuchungen gab ich dieses Argu-

ment auf und schloß, daß zwar, wenn physikalische Entwicklung möglich ist, auch stets ein Reduktionskeim vorhanden ist, daß man aber nicht umgekehrt aus dem Ausbleiben physikalischer Entwicklung auf eine Abwesenheit von Reduktionsspuren schließen darf²⁴⁾, vor allem weil die Verteilung des Keimmaterials ausschlaggebend ist und Oberflächenspannungserscheinungen hier mit ins Spiel treten.

Neuerdings kommt F. F. Renwick²⁵⁾ in einer sehr schätzenswerten Arbeit über das latente Bild auf einen ähnlichen Gedanken wie er früher von mir vertreten wurde. Auch dieser Forscher glaubt, daß bei dem latenten Bilde gerade in unsern hochempfindlichen Schichten noch etwas anderes mitspielen müsse als bei den feinkörnigen Schichten. Er führt aber die Ueberlegenheit der gereiften Schichten darauf zurück, daß ja in ihnen reduziertes Silber vorhanden und daß es dieses Silber selbst sei, das bei der Belichtung eine Veränderung erleide. Ich habe in einer Besprechung der Renwick'schen Arbeit²⁶⁾ schon meine Bedenken gegen die Annahme einer Veränderung der Reifungsreduktionskeime selbst durch die Belichtung ausgesprochen und erwähne Renwick's Auffassung hier hauptsächlich deshalb, weil sie zeigt, daß auch andere Forscher eine Schwierigkeit darin finden, daß sich das latente Bild auf den hochempfindlichen Schichten nicht ganz so zu verhalten scheint wie das auf Emulsionen geringeren Reifungsgrades. Es verdient also nochmals diskutiert zu werden, warum die chemische Entwicklung bei gereiften Schichten so viel mehr leistet als die physikalische und ob man auch die chemische Entwicklung als entscheidendes Keimreagens anerkennen kann. Die Klärung dieser Frage ist nämlich von der größten Bedeutung für die Erkenntnis von der Natur des latenten Bildes überhaupt. Denn sobald man anerkennt, daß trotz des Ausbleibens der physikalischen Entwicklung doch der Eintritt der chemischen Hervorrufung das Vorhandensein von Keimen genügend beweist, werden alle Bemühungen, noch andere primäre Wirkungen des Lichtes auf das Bromsilber als Bromabspaltung und Silberkeimwirkung anzunehmen, zum mindesten unnötig. Dahin gehört zunächst eine primäre Zerstäubung, aber auch alle

²⁴⁾ Lüppo-Cramer, Photographische Probleme 107 u. f. (Halle 1907).

²⁵⁾ F. F. Renwick, Brit. Journ. of Photogr. 57 (1920) Nr. 3142, 447, und Nr. 3142, 463.

²⁶⁾ Phot. Korr. 1920.

²³⁾ Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912, 204; Koll.-Zeitschr. 10, 182 (1912).

Hypothesen, die mit elektrischen Vorgängen, Elektronen u. dergl. arbeiten.

Nun hatte der Verfasser in einer gemeinsamen Arbeit mit R. Ed. Liesegang²⁷⁾ unterschieden zwischen der physikalischen oder Kornoberflächenentwicklung und der chemischen oder Korntiefenentwicklung, und man wird unserer Auffassung beipflichten, daß bei chemischer Entwicklung das große Korn deshalb mehr leisten kann als das kleinere, weil, selbst gleiche wirksame Keimmenge angenommen, im ersteren Falle mehr Silber pro Korn reduziert werden kann als im zweiten. Bei der Kornoberflächenentwicklung liegen aber offenbar die Verhältnisse anders, denn hier kommt es vor allem auf die Anzahl der Keime an der Gesamtoberfläche der Körner an, da diese bei der physikalischen Entwicklung ausschließlich in Frage kommt. Wenn ich nun auch in bezug auf die Einzelheiten unserer Auffassung auf die erwähnte Arbeit zurückverweise, so möge hier doch noch eine Ergänzung nachgetragen werden.

Der Unterschied in der Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Bromsilbergelatineemulsionen, einerseits der höchstdispersen sogen. kornlosen Emulsionen, wie sie für das Lippmann'sche Interferenz-Farbenverfahren benutzt werden, andererseits der modernen höchstempfindlichen Porträt- und Momentplatten, kann auf mindestens 1:40 000 angenommen werden. Von dieser Steigerung ist nur ein Teil, wenn auch der größte, wohl auf Kosten der Vergrößerung des Kornes und damit verbundener innerer Vorgänge zu setzen, vielleicht durchschnittlich die Erhöhung der Sensibilität auf das 1000fache. Der letzte Grad der Empfindlichkeitszunahme ist indessen hauptsächlich den Reduktions Spuren zuzuschreiben, die sich bei der Reifung infolge der Wirkung der meist ammoniakalischen Gelatinelösung auf das Bromsilber

bilden²⁸⁾. Entfernt man durch geeignete Silberlösungsmittel einerseits aus einer sehr hochempfindlichen, andererseits aus einer mittelkörnigen Diapositivplatte die Reduktionskeime, so verschwindet der vorher vorhandene Unterschied in der Empfindlichkeit zum weitaus größten Teil, weil die Ueberlegenheit der hochempfindlichen Platte hier fast nur noch auf dem Vorhandensein der Reduktionskeime beruhte. Die Wirkung der Reduktionskeime hat man sich nun wohl so vorzustellen, daß sie bei der Belichtung katalytisch die Zersetzung des Bromsilbers an diesen Punkten beschleunigen. Diese Wirkung wird von der äußersten Kornoberfläche, wo die Reduktionskeime sich befinden, nach dem Korninnern zu fortschreiten. Von dieser für die weitere Reduktion des Kornes günstigen Veränderung wird aber hauptsächlich nur die Korntiefenentwicklung Vorteile ziehen können, während die physikalische Entwicklung weniger davon berührt werden wird.

Man wird danach die oben angedeutete Schwierigkeit, auch bei der chemischen Entwicklung ausschließlich eine Keimwirkung des latenten Bildes anzunehmen, nicht mehr für unüberwindlich halten, wenn auch zugegeben werden muß, daß in den angedeuteten Fragen noch manche Einzelheiten geklärt werden müssen, die allerdings teilweise experimentell schwer zugänglich sind. Andererseits aber würde die Annahme besonderer Vorgänge bei der Belichtung gerade nur der hochempfindlichen Schichten eine Diskontinuität darstellen, die zuzugeben erst dann notwendig wäre, wenn man für jene anderen Vorgänge experimentelle Beweise hätte, die bislang nicht geliefert worden sind.

Vorläufig scheint mir die Entwicklung des latenten Bildes in allen Fällen ein genügend zuverlässiges Reagens auf vorhandene Silberkeime darzustellen.

Wissenschaftl. Laboratorium der Trockenplattenfabrik Kranseder & Co. in München.

²⁸⁾ Lüppo-Cramer, Photogr. Mitteil. 1909, 328.

²⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 9, 290 (1911); Eder's Jahrb. 1912, 18.

Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfats mit Hydrosulfit, II.

Von Albert Steigmann (Heilbronn).

(Eingegangen am 29. Sept. 1920.)

Es wurde darauf hingewiesen, daß Hydrosulfit mehr als alle anderen photographischen Entwickler die Fähigkeit besitzt, freiwillig zahlreiche reduktionsauslösende Keime bei der Reduktion von Silbersalzen zu bilden. Eine Erklärung dafür wurde noch nicht versucht.

Nach P. P. von Weimarn hängt die Zahl der Punkte, an denen bei der freiwilligen Entstehung der beständigen, festen Phase die Kristallisation beginnt, vom Uebersättigungsgrade der Lösung — in unserem Falle von der Uebersättigung an Silber — ab.

Je größer die Uebersättigung an Silber ist, desto mehr Keime müssen nach den Ueberlegungen von Weimarn entstehen, um so kleiner werden die Kriställchen sein, die sich im Verlauf der Reduktion bilden.

Man könnte versucht sein, die starke Uebersättigung von Silberlösungen, wie man sie bei Reduktion von Hydrosulfit erhält, auf eine große Reduktionsgeschwindigkeit zurückzuführen. Man erhält aber auch bei langsamer Reduktion von Hydrosulfit z. B. bei Reduktion von Natriumsilberthiosulfat mit großem Thiosulfatüberschuß gelbe bzw. gelbbraune Sole, was auf zahlreiche Keime bzw. starke Uebersättigungen schließen läßt. Umgekehrt resultieren bei rascher Reduktion von gelatinehaltigen Silbersalzlösungen mit anderen Entwicklern blaue Sole.

Es ist anzunehmen, daß es in der Natur des Hydrosulfits liegt, zahlreiche Keime zu bilden und daß die starken Uebersättigungen, welche bei Reduktion mit Hydrosulfit auftreten, vielleicht auf dessen hohes Reduktionspotential zurückzuführen sind.

Man kann jedoch die Reduktion mit Hydrosulfit auch so leiten, daß weniger starke Uebersättigungen auftreten, indem man beispielsweise die Reduktionsgemische mit Keimen impft oder innerhalb derselben leicht reduzierbare Silbersalze entstehen läßt, z. B. Jodsilber innerhalb des durch Thiosulfatüberschuß schwer reduzierbar gewordenen Natriumsilberthiosulfats.

In diesem Falle entstehen aus dem Jodsilber Silberkeime bzw. Keimkomplexe, bevor aus dem schwer reduzierbaren Natriumsilberthiosulfat mit Thiosulfatüberschuß solche entstehen können. Man erreicht dabei genau dasselbe wie bei Zugabe von Keimen aus einer Keimlösung. — Die aus AgJ entstandenen Keime, welche wie Impfkristalle wirken, lassen es im weiteren Verlauf der Reduktion zu keiner Uebersättigung mehr kommen, durch die neue Kristallisationszentren entstehen könnten.

Natürlich werden sich bei der Reduktion durch lokale Uebersättigungen immer wieder vorübergehend Amikronen bilden, die jedoch nur in bezug auf stark übersättigte Lösungen beständig sind. Da aber übersättigte Lösungen wegen der vorhandenen aus AgJ entstandenen Keime, die sofort jede Uebersättigung aufheben, nicht mehr entstehen, so lösen sich die Amikronen zugunsten der primär entstandenen Keime auf. Man hat sich jedoch die Amikronen von verschiedener Größenordnung zu denken. Die größeren unter ihnen, die im Lauf der Reduktion trotz der primären Keime durch größere

lokale Inhomogenitäten entstehen, werden nicht gelöst, sondern betätigen sich ebenfalls als Keime, die den primär entstandenen Silber wegnehmen und sie dadurch am weiteren Wachstum verhindern. Erhöht man die Löslichkeit des Silbers durch schwache Säuren, so werden auch die größeren Amikronen zugunsten der primären Keime gelöst. Dieser Vorgang, der sich beim Wachstum der gelben Silberteilchen zu roten und blauen abspielen dürfte, wurde bereits beschrieben und nach Lüppo-Cramer¹⁾ als Ostwaldreifung des kolloiden Silbers bezeichnet. — Die Ostwaldreifung des Silbers bleibt aus, wenn man das Bisulfit des zerfallenden Hydrosulfits durch Soda abstumpft. Die vorübergehend durch lokale Uebersättigung des Reduktionsgemisches entstandenen größeren Amikronen werden dann nicht mehr gelöst, sondern schlagen im weiteren Verlauf der Reduktion ebenfalls Silber auf sich nieder, das sie den anderen Keimen wegnehmen. — Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen, welche angestellt wurden, um die günstigsten Bedingungen für ein neues Verfahren der Entwicklung nach dem Fixieren zu finden, gestatteten dasselbe so auszuarbeiten, daß die bestmöglichen Resultate erzielt wurden. Es war erwünscht, das Verfahren so zu gestalten, daß sich damit möglichst rasch und billig entwickeln ließ. Da man bei physikalischer Entwicklung verhältnismäßig viel Silber für die Entwicklerlösung braucht, mußte nach einer billigen Silberquelle gesucht werden, welche sich denn auch in verbrauchten Fixierbädern finden ließ. Dieselben fallen bei jedem Photographen ab und können auf das vier- bis fünffache mit Thiosulfatlösung 1:5 verdünnt werden.

Größere Schwierigkeiten waren zu überwinden, als es galt, die Entwicklung möglichst rasch durchzuführen, ohne dabei viel Silber in Form von Schlamm zu verlieren. Das Silber (Silberschlamm) fällt in der Entwicklerlösung nur dann aus, wenn dieselbe an Silber stark übersättigt ist. Es ist deshalb zur Vermeidung von Silberverlusten dafür zu sorgen, daß die Uebersättigung ständig aufgehoben und möglichst viel Silber in der Zeiteinheit zur Deckung des Bildes verbraucht wird, wodurch natürlich auch eine beschleunigte Entwicklung einsetzt. Man erreicht dies am besten dadurch, daß man mit dem latenten fixierten Bild zahlreiche Belichtungssilberkeime in die Entwicklerlösung bringt und aus bisulfitsauren,

¹⁾ Lüppo-Cramer, loc. cit.

jodkaliumhaltigen Lösungen reduziert, in denen sich, wie wir gesehen haben, die spontan in der Entwicklerlösung entstehenden Amikronen zugunsten der schon vorhandenen — in diesem Falle der Belichtungssilberkeime des latenten Bildes — auflösen.

Da auf wenig gereiften Chlor- und Chlorbromsilberschichten bei genügend langer Belichtung sehr viele Keime entstehen, wie aus Untersuchungen von L ü p p o - C r a m e r ²⁾ hervorgeht, sind dieselben für die Entwicklung mit Hydrosulfit am besten geeignet. Die einzelnen Belichtungskeime werden, da sie in großer Zahl vorhanden sind, nicht stark wachsen. Die Deckung des Bildes geschieht in diesem Falle nicht, wie bei der chemischen Entwicklung gereifter Emulsionen, durch verhältnismäßig wenige große Silberkörner, sondern durch eine Unzahl kleiner Silberteileichen. Da das Silber der nach dem neuen Verfahren entwickelten Gaslichtpapiere kolloiddispers ist, lassen sich die Bilder leicht nach den verschiedensten Tonungsverfahren tonen. Jodkalium leistet bei der Entwicklung von Gaslichtpapieren gute Dienste zur Beschleunigung der Entwicklung. Soda, welches bekanntlich die Reduktion des Natriumsilberthiosulfats ebenfalls beschleunigt, darf nicht verwendet werden, da es das Bisulfit abstumpft, welches, wie wir gesehen haben, entstehende Amikronen zugunsten der Belichtungskeime löst. Die amikrospischen Silberteileichen bleiben in alkalischer Lösung erhalten und es entsteht dadurch ein Gelbschleier, der den Belichtungskeimen alles Silber wegnimmt und das Bild überdeckt. Das gilt hauptsächlich für die Entwicklung gereifter Emulsionen, auf denen immer verhältnismäßig wenig Belichtungskeime entstehen, so daß in der Entwicklerlösung (die wenigen Keime schlagen nur geringe Mengen Silber auf sich nieder) starke Uebersättigungen eintreten, was zur Bildung zahlreicher Schleierkeime führt.

Wie wir schon oben gesehen haben, kann das Silber, das bei dem neuen Verfahren nötig ist, direkt aus dem Bad, in dem die Bilder fixiert werden bzw. aus verbrauchten Fixierbädern bezogen werden, dank der Fähigkeit des Hydrosulfits Natriumsilberthiosulfat selbst bei großem Thiosulfatüberschuß zu reduzieren.

Die wenig gereiften, überexponierten, hartarbeitenden Gaslichtpapiere, die nach dem neuen Verfahren entwickelt werden sollen, kommen in ein verbrauchtes Fixierbad, das vorteilhaft mit frischer Fixiernatronlösung verdünnt wird. Nach zwei Minuten ist das Bild schon genügend ausfixiert, um es am Tageslicht mit Hydrosulfit aus dem Fixierbad heraus eventl. unter Zusatz von Jodkalium entwickeln zu können. Das Bild, das in nassem Zustande gelbe Farbe zeigt, wird beim Auftrocknen dunkelbraun.

Bei Entwicklung mit Natriumhydrosulfit erreichen die einzelnen Silberteileichen eine maximale Größe von $0,03 \mu$. Man kann sich denken, daß deshalb zur Deckung von Bildern, die mit Hydrosulfit entwickelt werden, bedeutend mehr Silberteileichen nötig sind, als für die gewöhnliche Entwicklung, bei der das Silberkorn verhältnismäßig groß ist. Es sind deshalb für das neue Verfahren auch aus diesem Grunde (also nicht allein zur Kürzung der Entwicklungszeit und zur Vermeidung von Silberverlusten) nur solche Halogensilberemulsionen zu gebrauchen, auf denen bei genügend langer Belichtung zahlreiche Silberkeime entstehen können, die dann durch einen der Kristallisation ähnlichen Prozeß zu gelben und braunen Silberteileichen heranwachsen und durch ihre große Zahl zur Deckung des Bildes führen. Zu diesen Emulsionen gehören die bereits erwähnten, wenig gereiften, stark chloresilberhaltigen Schichten von Gaslichtpapieren. Völlig unbrauchbar sind gereifte Emulsionen, die für Momentaufnahmen in Verwendung sind.

Das neue Verfahren ist hauptsächlich insofern von Interesse, als es erlaubt, einen genauen Einblick in den Mechanismus der physikalischen Entwicklung zu gewinnen, der sich von dem der gewöhnlichen Entwicklung — wie schon L ü p p o - C r a m e r feststellte³⁾ — grundsätzlich unterscheidet.

Von dem bekannten Verfahren zur Entwicklung nach dem Fixieren dürfte das neue wohl das feinste bildgebende Silber liefern, womit sich auch die Gradationsabweichungen gegenüber der gewöhnlichen Entwicklung und anderen Verfahren der physikalischen Entwicklung erklären lassen.

²⁾ L ü p p o - C r a m e r, Photographische Korrespondenz 1913, 509.

³⁾ L ü p p o - C r a m e r, Atelier des Photographen 1908, 1.

Fortschritte in der Gerberchemie und Gerbereitechnik im Jahre 1919.

Von R. Lauffmann (Freiberg i. Sa.).

(Eingegangen am 7. Oktober 1920.)

Die in der Literatur der mit uns im Kriege gewesenen Mächte oft aufgestellte Behauptung, daß Deutschland keine selbständigen wissenschaftlichen und technischen Leistungen vollbracht habe, ist von R. W. Griffith auf der 16. Jahresversammlung der Vereinigung amerikanischer Lederchemiker (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 307) mit Bezug auf die deutsche Lederindustrie in Begleitung besonderer Schmähungen wiederholt worden. Auf diesen Anspruch ist alsbald von Seiten des Vorstandes der deutschen Sektion des I. V. L. I. C. (siehe Collegium 1919, 269) eine kräftige Zurückweisung erfolgt.

Von neuen im Berichtsjahre erschienenen Fachwerken sind folgende anzuführen:

Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe, von Emil Fischer, Verlag von Jul. Springer, Berlin.

Die Edelkastanie, ihre volkswirtschaftliche Bedeutung, ihr Anbau und ihre Bewirtschaftung, von E. Merz, zu beziehen beim Sekretariat der schweizerischen Inspektion für Forstwesen, Jagd und Fischerei in Bern.

Die Fettstoffe des Gerbers von W. Fahrion, Band III, aus der Bücherei des Gerberverlags von Jos. Jettmar.

Eine wichtige im Jahre 1858 im Verlag der J. G. Cotta'schen Buchhandlung erschienene aber völlig vergriffene Arbeit von Friedr. Knapp über Natur und Wesen der Gerberei ist im Collegium 1919, Nr. 589 und 590 nochmals zum Abdruck gebracht worden.

Die Haut und ihre Vorbereitung zum Gerben.

Die Hautsubstanz besteht, wie H. Procter (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 278) in einem Aufsatz über Kolloidchemie in der Gerberei ausführt, in chemischer Hinsicht aus Kollagen, das wahrscheinlich ein polymerisiertes Anhydrid der Gelatine ist, und stellt in physikalischem Sinne ein Netzwerk von Fasern eines kolloiden Stoffes in Gelform dar. Zwischen den Fasern befindet sich ein Stoff, die Zwischenzellsubstanz, der löslicher ist, als die Hautfasersubstanz und bei der Behandlung der Lederhaut mit Säuren oder Alkalien mehr oder weniger vollständig aufgelöst wird, während die Fasern selbst eine Schwellung erleiden.

A. Rogers (Hide and Leather 1919, 32) macht u. a. Angaben über die Ausbeute an Haut vom Haifisch und Delphin sowie über die Verwendung ihrer Häute für die Lederherstellung und das dabei erhaltene Leder. Der hornartige Überzug der Haifischhaut (Chagrin), der deren Verwertbarkeit beeinträchtigt und sich nur schwierig entfernen läßt, kann nach einem neuen Verfahren leicht beseitigt werden, so daß die Haifischhaut dann in der gewöhnlichen Weise vorbehandelt und gegerbt werden kann.

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte, Wien 1919, 44), behandelt das Wesen der Haarlockerung, die hierbei angewendeten Verfahren und Stoffe und die dabei praktisch in Betracht kommenden Umstände.

G. Grasser (Collegium 1919, 341) hat die entkalkende Wirkung einer Anzahl von Stoffen untersucht und gefunden, daß bei der Schwefelsäure diese Wirkung am stärksten ist und daß dann nacheinander Schwefelsäure mit Kochsalz, Schwefelsäure mit schwefelsaurem Natrium, Salzsäure, Ammoniumchlorid, Salzsäure mit Kochsalz, Natriumbisulfat, Milchsäure, Essigsäure und schließlich in größerem Abstände Natriumbisulfat, Neradol NB und Melasse folgen. Grasser stellte ferner mit Bezug auf reinen, mit Schwefelnatrium und mit Schwefelarsen angeschräfften Kalkächer fest, daß die entkalkende Wirkung durch die Art des Aeschers nicht in besonderem Maße beeinflusst wird.

Hier sind ferner verschiedene patentierte Verfahren zum Entkalken bzw. Beizen von Blößen anzuführen.

Nach D. R. P. 305808 von Luksch werden die nach den verschiedenen bekannten Herstellungsarten der Weinsäure aus Weinhefe oder Weinstein gewonnenen, bei der Fällung des weinsäuren Kalkes entstehenden Abfallaugen, die Kalium- und Kalziumchlorid, Pentosen und stickstoffhaltige sowie andere organische Stoffe enthalten, zum Entkalken und Beizen verwendet.

C. S. Fuchs stellt nach D. R. P. 313995 ein Mittel zum Entkalken von Blößen aus den Ablaugen der alkalischen Aufschließung pflanzlicher Rohstoffe her, indem aus diesen die Ligninsäure durch Zusatz einer Mineralsäure ausgefällt, das neutralisierte Filtrat eingedampft und dann mit einer Mineralsäure schwach angesäuert wird.

Nach D. R. P. 317804 von R. Haberer werden die Blößen zum Entkalken mit den bei der Entbitterung der Lupinen abfallenden, gegebenenfalls mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen neutralisierten Laugen behandelt.

R. Blockey (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919), bespricht den Zweck und die Wirkungsweise der dem Aeschern, Entkalken und Beizen folgenden mechanischen Arbeiten, insbesondere das Streichen und Glätten sowie die dabei praktisch in Betracht kommenden Umstände.

Der beim Falzen und Spalten der ungegerbten Haut auftretende Uebelstand, daß diese dabei an den Messern oder der Druckwalze klebt, soll nach D. R. P. 308506 dadurch vermieden werden, daß die Haut oder Blöße nach dem Enthaaren und während oder nach dem Entkalken mit der konzentrierten Lösung eines nicht gerbenden Salzes durchtränkt und hierauf das Falzen oder Spalten in der gewöhnlichen Weise vorgenommen wird, worauf die Spalte durch Auslaugen von den Salzen befreit und in der gewöhnlichen Weise verarbeitet werden.

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 46) stellte durch Versuche fest, daß bei der Bestimmung des Blößengewichts, je nachdem die Haut vor dem Abtropfen in kaltes oder lauwarmes Wasser gebracht wird, verschiedene Ergebnisse erhalten werden, was damit zusammenhängt, daß die Blöße im ersteren Falle geschwellt, im letzteren Falle verfallen gemacht ist und daher eine verschiedene Menge Wasser aufgenommen hat.

Pflanzliche Gerbstoffe.

A. de Dominicis (nach Chem. Zentralbl. 1920, [1], 429) kommt auf Grund von Versuchsergebnissen sowie unter Berücksichtigung früherer Literaturangaben mit Bezug auf die biologische Bedeutung der Gerbstoffe zu dem Ergebnisse, daß die Gerbstoffe sekundäre Produkte des Stoffwechsels darstellen und daß bei der mit deren Bildung stattfindenden Bindung von Gerbsäure an Zucker in Form von Glukosiden, wodurch auch die Bindungsfähigkeit des Gerbstoffes im Holze, ferner dessen Oxydationsfähigkeit erhöht wird, nicht wie sonst bei der Glukosidbildung eine Entgiftung verbunden ist, sondern daß die entstehenden Gerbstoffe eine stärkere Giftwirkung zeigen.

W. Moeller, der auf Grund früherer Arbeiten (Collegium 1915, 49) die Anschauung vertritt, daß die wesentlichsten in den pflanzlichen Gerbstoffen enthaltenen Körper eine chinoid Struktur besitzen und daß daher für die Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen Natur und Eigenschaft der verschiedenen Chinone, insbesondere deren Stabilität gegenüber oxydierenden und polymerisierenden Einflüssen von großer Bedeutung sind, behandelt in einer weiteren Arbeit (Collegium 1919, 11) die Struktur, die Polymerisations- und Kondensationserscheinungen der Benzochinone, der Polymeren dieser und verwandter Körper sowie deren Beziehungen zu den pflanzlichen Gerbstoffen, ferner die Entstehung der Phlobaphene, deren Konstitution und Eigenschaften. Bei der Bildung von Gerbstoffen und Phlobaphenen im Pflanzenkörper spielen die wichtigsten Eigenschaften der Chinone, nämlich Polymerisations- und Additionsreaktionen mit Phenolen eine bedeutende Rolle. Die kolloiden Gerbstoffkomplexe und Phlobaphene werden durch kolloide Anlagerung von ein- und mehrwertigen Phenolen in den Zustand der Peptisation übergeführt.

Die Chebulinsäure ist nach Untersuchungen von K. Freudenberg (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 1238) eine eine Karboxylgruppe enthaltende ziemlich starke Säure und bildet beim Erhitzen in wässriger Lösung auf 100° neben Gallussäure eine andere noch unbekannte Säure und einen Körper mit einer Karboxylgruppe, wahrscheinlich Digalloylglukose, die mit Zucker in Form eines Glukosids verbunden ist.

Hamameligerbstoff ist nach K. Freudenberg (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1919, 177) ein kristallinischer Gerbstoff, der bei der Methylierung mit Diazomethan und nachfolgender alkalischer Hydrolyse Trimethylgallussäure bildet, also die Gallussäure esterartig gebunden enthält. Freudenberg fand ferner (a. a. O.), daß der fermentative Abbau des Tannins mit Tannase einen Gelatine nicht fällenden Körper liefert, der in Gallussäure und Zucker zerfällt, und schließt aus der Zusammensetzung dieses Körpers ($C_{30}H_{20}O_{14}$), daß es sich um eine Digalloylhexose handelt.

J. Böseken und W. M. Deerns (Ref. Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 506) fanden, daß die Leitfähigkeit der Lösungen von Methylgallat und von Galläpfelgerbstoff bei Gegenwart von Borsäure zunimmt und bemerken, daß dieses mit dem Untersuchungsergebnisse von E. Fischer, wonach der Galläpfelgerbstoff in der Hauptsache ein Gemisch des Pentagalloyl-äthers von α - und β -Glukose ist, in Einklang steht.

J. Paeßler (Lederztg. 1918, Nr. 148, 153; 1919, Nr. 6 u. Forts.) bespricht ausführlich die pflanzlichen Gerbmittel und die in diesen enthaltenen Gerbstoffe mit Bezug auf Konstitution, Zusammensetzung, physika-

lische und chemische Eigenschaften, sodann das Verhalten der verschiedenen Gerbstoffe bei der Gewinnung, Lagerung und gerberischen Verwendung.

In weiteren Aufsätzen behandelt Paeßler die Zusammensetzung und die gerberisch wichtigen Eigenschaften des Eichenholzes und Eichenholzauszuges (Ledertechnische Rundschau 1919, Nr. 13 bis 24) und der Knopperrinde (Ledertechnische Rundschau 1919, Nr. 1 bis 8). Ueber die gerberischen Eigenschaften von Valonea wird von ungenannter Seite (Hide and Leather 57, Nr. 19, 77) berichtet.

E. J. A. de (Bull. Sc. Pharm. 1919, 115) teilt Untersuchungsergebnisse einer Anzahl Gerbrinden aus Französisch Guyana mit, deren Gerbstoffgehalt zwischen 4,6 bis 15,2 Proz. schwankt und deren Eigenschaften für die Gerbstoffgewinnung und gerberische Verwendung wenig günstig sind.

F. A. Coombs (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 310) macht auf Grund von Untersuchungen Angaben über Gerbstoffgehalt, Säurebildungsvermögen, Eindringungsvermögen des Gerbstoffes von Fichtenrinde, Mimosenrinde, Mangrovenrinde, Malletrinde und über die Eigenschaften der damit hergestellten Leder.

H. G. Bennet (Hide and Leather 1919, Heft 50, 73) bestimmte die gewichtsgebenden Eigenschaften von Mimosenrinde, Myrobalanen, Valonea, Kastanienauszug und Quebrachoauszug durch Schütteln der Gerbstofflösungen mit Hautpulver und schließt aus den Ergebnissen, daß von diesen Kastanienauszug, Myrobalanen und Mimosenrinde am meisten, Valonea und Quebrachoauszug weniger Gewicht geben und daß Gambier sich in dieser Hinsicht am ungünstigsten verhält.

Nach W. Eitner (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 50), der über die in Oesterreich heimischen Gerbmittel (Fichtenrinde, Lärchenrinde, Erlenrinde) berichtet, enthalten die Zapfen der See- und Strandkiefer grün 8,2 Proz., ausgereift 3,2 Proz., die der dort heimischen Fichte grün 3,7 Proz., ausgereift 1,4 Proz., Erlenfrüchte unreif bei der Weißerle 17 Proz., bei der Schwarzerle 12 Proz. Gerbstoff.

F. O. Veitch und J. S. Rogers, (Chem. Zentralblatt 1919, III, 681) untersuchten einige der in den Vereinigten Staaten von Amerika in großer Menge wildwachsenden Sumacharten, und fanden in den Blattstielen bei Zwergsumach (*Rhus copalina*) 28,9 Proz., weißem Sumach (*Rhus glabra*) 25,1 Proz., Hirschhornsumach (*Rhus hiata*) 27,7 Proz. und in den Stengeln entsprechend 7,8, 6,8 und 7,1 Proz. gerbende Stoffe.

G. L. Terasse und J. F. Anthes (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 700) fanden in den Samenschalen von Guyacan (*Caesalpinia melanocarpa* Griseb.) bei 11,4 Proz. Wasser 22,5 Proz. gerbende Stoffe und 37,2 Proz. Nichtgerbstoffe und erhielten bei gerberischer Verwendung dieses Gerbmateriale ein Leder mit günstigen Eigenschaften.

Von ungenannter Seite (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 583) wird auf die großen Mangrovenbestände auf den Philippinen hingewiesen, die 21 Mangrovearten umfassen, von denen Rinden von *Mindora* Gerbstoffgehalte von 9—28 Proz. zeigten.

Die Blätter von *Pimenta officinalis* enthalten nach Angabe eines Ungenannten (Bull. Im. Inst. 1919, 299) 14,4 Proz. gerbende Stoffe und 7,9 Proz. lösliche Nichtgerbstoffe und gaben bei der gerberischen Verwendung ein Leder mit günstigen Eigenschaften.

C. Scallione und D. Marill (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 481) fanden beim Rotholz (*Pegouid sempervirens*) in der Rinde 0,9, im Splintholz 1,1 und

im Kernholz 12,2 Proz. gerbende Stoffe und als entsprechende Werte für die Nichtgerbstoffe 1,9, 3,6 und 13,5 Proz. und glauben auf Grund von Gerbversuchen, daß sich das Material zur Herstellung von Sohlleder eignet.

Bei Untersuchungen nach dem Hautpulververfahren über den Einfluß von hartem Wasser auf Gerbstoffe beim Auslaugen von Gerbmitteln und Auflösen von Gerbstoffauszügen konnte nach T. A. Faust (Journ. Amer. Leath. Chem. 1919, 505) abweichend von früheren Ergebnissen von anderer Seite ein nennenswerter Verlust an Gerbstoff nicht festgestellt werden.

Ein Verfahren nebst Vorrichtung zum Entborken von Baumrinde von L. Bierling (D. R. P. 309 557) besteht darin, daß die Borkenseite der Rinde von Hand der Einwirkung eines elastischen sich schnell drehenden fräser- oder kratzartigen Werkzeuges ausgesetzt wird.

Ein Aufsatz von Schmidt (Ledertechn. Rundsch. 1919, 41) enthält Angaben über die Lagerschuppen für Gerbrinde sowie Beschreibung nebst Abbildungen von mechanischen Vorrichtungen zum Transport und zur Zerkleinerung der Rindengerbstoffe und über Feuer-schutzeinrichtungen bei Lohmühlen.

Nach einem Verfahren von Ed. Reiß (D. R. P. 304 387) wird aus den Stengeln des gerbstoffhaltigen Hopfens neben einer spinnfähigen Faser aus der dabei sich ergebenden Lauge ein in der Gerberei und Färberei verwendbarer Stoff gewonnen.

Al.-T. Hough (Le Cuir 1919, 421) berichtet über ein Verfahren zur Herstellung von Gerbstoffauszügen unter Anwendung des Vakuums nach System „Nance“, wobei eine besonders wirksame Vorrichtung zur Erzeugung des Vakuums benutzt wird und sehr günstige Ergebnisse erhalten werden können.

Nach B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 45) kann eine schädliche Gärung und das Verderben von Gerbbrühe durch Zusatz von Borsäure, Natrium-, Ammoniumfluorid, Phenol, Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Salizylsäure, salizylsaurer Natrium, Naphthensulfosäure zur Gerbbrühe und die Bildung von Schimmelpilzen und Schleim durch Uebergießen der Gerbbrühen mit Oel oder Zusatz von Senfmehl oder Senfauszug vermieden werden.

G. Vié (Le Cuir 1919, 435) untersuchte die Krusten, die bei der Herstellung von Quebrachoauszug und ähnlichen Auszügen im Verdampfapparat auftreten, und fand darin bei 6,9 Proz. Feuchtigkeit 57,9 Proz. organische Stoffe und von anorganischen Stoffen 32,4 Proz. Kalk (CaO), 0,15 Proz. Kieselsäure, 0,20 Proz. Eisenoxyd, 0,72 Proz. Magnesia, 1,17 Proz. gebundene Schwefelsäure, 0,42 Proz. Phosphorsäure.

B. Kohnstein macht ferner Mitteilungen (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 38) über die Verwendung von Natriumstlfit und Natriumbisulfat in der Gerberei beim Auslaugen von Gerbmitteln und beim Sulfittieren von Gerbstoffauszügen.

G. Grasser (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 45) behandelt die Zusammensetzung der Gerbstoffe, die beim Auslaugen letzterer in Betracht kommenden Umstände und die praktische Herstellung der Gerbstoffauszüge.

Smaic und Wladica (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 40) besprechen ein Verfahren von Töpfer und Müller zum Eindampfen und Eintrocknen von Gerbbrühe und anderen Flüssigkeiten, das im wesentlichen darin besteht, daß die einzutrocknende Brühe durch Verwendung von Preßluft im ge-

schlossenen Raume sehr fein versprüht (verstäubt) und unter gleichzeitiger Absaugung des sich bildenden Wasserdampfes für die fortwährende Entfernung des letzteren Sorge getragen wird. Es wird dabei eine chemische oder physikalische Veränderung der Brühe vermieden und ein pulverförmiger Auszug mit sehr wenig Feuchtigkeit erhalten.

W. Moeller (Der Gerber 1919, 189) bestätigt diese Angaben, wendet jedoch dagegen ein, daß das Verfahren umfangreiche besondere Einrichtungen erfordert und daß die dabei erhaltenen Erzeugnisse leicht wieder Wasser anziehen, wodurch bei der Probenahme die Gewinnung eines richtigen Durchschnittsmusters erschwert wird.

Ein hochwertiger Auszug aus Fichtenrinde soll nach einem Verfahren von L. Brumund R. Silberberger (D. R. P. 306 529) dadurch gewonnen werden, daß die mit einem geeigneten Lösungsmittel, zweckmäßig Benzin, entharzte Rinde in bekannter Weise mit warmem Wasser ausgelaugt wird.

A. Reavell (Leath. Trades Rev. vom Juni 1919) berichtet über die Herstellung von Gerbstoffauszügen aus Mimosenrinde und über die dabei erzielte Ausbeute.

Es seien nun die die Untersuchung pflanzlicher Gerbstoffe betreffenden Arbeiten angeführt.

R. Lauffmann hat das früher (Ledertechn. Rundschau 1912, 353) von ihm angegebene Verfahren zur Bestimmung der Molybdänzahl von Gerbstoffauszügen, die zur Kennzeichnung und Beurteilung letzterer dient, wesentlich vereinfacht (Ledertechn. Rundschau 1919, 93) und danach folgende Molybdänzahlen erhalten: Fichtenrindenauszug 65 – 81, Eichenholzauszug 112 bis 152, Fichtenrindenauszug 23 – 37, Kastanienauszug 148 – 194, Quebrachoauszug nicht sulfittiert 2 – 34, sulfittiert 0 – 23, Mangrovauszug 118, Mimosenrindenauszug 68.

R. Lauffmann untersuchte ferner (Ledertechn. Rundschau 1919, 61) das Verhalten der Lösungen verschiedener Gerbstoffauszüge sowie ihrer bei der Kalischmelze erhaltenen Zersetzungsprodukte bei der Fichtenspanreaktion und fand, daß diese bei den Gerbstofflösungen bei Eichenholz-, Quebracho- und Eichenrindenauszug sehr schwach, Mimosenrinden- und Fichtenrindenauszug mäßig stark, Gambier und Katechu sehr stark positiv, bei Kastanien-, Myrobalanen-, Valonea- und Dividivinauszug negativ, nach der Kalischmelze bei Quebracho- und Mimosenrindenauszug stark, bei Fichtenrinden- und Mangrovenrindenauszug mäßig stark, bei den anderen untersuchten Gerbstoffauszügen schwach positiv ausfällt. Lauffmann schließt aus weiteren Untersuchungsergebnissen, daß Phloroglucin als ein Bestandteil der Gerbstoffauszüge nicht in Frage kommt und daß die positive Fichtenspanreaktion der Gerbstofflösungen nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, durch im Fichtenholz enthaltenes Vanillin hervorgerufen sein kann.

G. Grasser (Collegium 1919, 309) wandte die qualitative Prüfung auf Zucker mit Orthonitronphenylpropionsäure auf die Auszüge von Fichtenrinde, Kastanienholz, Quebrachoholz, Mangrovenrinde, Sumach, Valonea, Knopperrn, Galläpfel (Tannin) und Gambier, ferner auf Zellstoffablauge, Formaldehyd, Neradol D, Neradol ND und Ordoval an und erhielt bei Galläpfel-, Knopperrn-, Quebrachoauszug und Gambier eine positive Reaktion (Blaufärbung), im übrigen, wie auch bei einem anderen Muster Quebrachoauszug eine negative Reaktion. Grasser erörtert auf Grund seiner

Untersuchungen die Anwendbarkeit dieser Prüfung bei Gerbstoffauszügen und Leder.

Mit Bezug auf die quantitative Gerbstoffbestimmung nach dem Hautpulververfahren ist zunächst anzuführen, daß die Vereinigung amerikanischer Leder-Chemiker ihr jetziges offizielles Verfahren für die Untersuchung von Gerbmitteln, Gerbstoffauszügen usw. veröffentlicht hat. (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 654.)

O. Sprague (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 103) erörtert die bei der Bestimmung der löslichen Nichtgerbstoffe durch Löslichkeit des bei der Filtration verwendeten Kaolins, durch ungenügendes Auswaschen des Hautpulvers und andere Umstände entstehenden Fehlerquellen.

R. W. Frey (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 393) teilt Untersuchungsergebnisse betreffend die Verwendbarkeit verschiedener Kaolinsorten für die Gerbstoffuntersuchung mit und macht Angaben über die Prüfung und Beurteilung des für diesen Zweck bestimmten Kaolins.

H. Wisdom und W. A. Felder (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 239) hat bei Verwendung des amerikanischen nicht chromierten Hautpulvers beim Schüttelverfahren, wobei 200 ccm der Gerbstofflösung von Analysenstärke zur Verminderung der Löslichkeit der Hautsubstanz mit 50 mg trockener Oxalsäure versetzt, dann 10 g trockenes Hautpulver zugegeben, 20 Minuten geschüttelt und im übrigen nach dem offiziellen Verfahren weiter gearbeitet wurde, mit letzterem gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten.

G. Baldracco und S. Camillo (Le Cuir 1919, 303) schließen auf Grund von Untersuchungsergebnissen, wobei die beim Schüttelverfahren und beim Filterverfahren erhaltenen Nichtgerbstofflösungen mit Eisenchloridlösung, Nickelsulfatlösung und mit der Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure geprüft wurden, daß beim Filterverfahren auch Nichtgerbstoffe vom Hautpulver aufgenommen werden, beim Schüttelverfahren dagegen nicht. Sie geben ferner ein abgeändertes Schüttelverfahren an, wobei das Hautpulver wie beim Filterverfahren in der Filterglocke ausgewaschen und dann wie bei dem Schüttelverfahren verwendet wird.

Hierzu ist zu bemerken (siehe Lauffmann, Leder-techn. Rundschau 1920, 95) daß die von Baldracco und Camillo angewendeten Reagentien für den beabsichtigten Nachweis ungeeignet sind, da diese auch mit Gerbstoff reagieren, und daß die angegebene Abänderung des Schüttelverfahrens nicht neu ist, da ein mit diesem im wesentlichen übereinstimmendes Verfahren schon vor längerer Zeit von Th. Veit (Coll. 1908, 216 — 224, 235 — 238) ausgearbeitet wurde.

F. T. Lee (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 114) gibt ein Verfahren zur Gerbstoffbestimmung mit Jodlösung an, wobei die Gerbstofflösung und die Nichtgerbstofflösung mit überschüssiger $\frac{n}{50}$ Jodlösung oxydiert und der Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurücktitriert, ferner der Verbrauch der Gallussäure an $\frac{n}{50}$ Jodlösung bestimmt und aus den Ergebnissen nach einem im Original angegebenen Beispiel der Gerbstoff berechnet wird.

Zur Haltbarmachung von Gerbbrühen für die Zuckerbestimmung sind nach O. Spriesterbach (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 431) Quecksilberjodidjodkaliumlösung, Toluol oder Phenol geeignet.

K. Schorlemmer (Collegium 1919, 46) hält auf Grund von Versuchen mit den von Zsigmondy und Bachmann angegebenen Membranfiltern diese für die Filtration von Gerbstofflösungen geeignet.

Theorie der Gerbung.

W. Moeller findet auf Grund weiterer Arbeiten seine früher schon mitgeteilten Anschauungen bestätigt, daß nicht nur die pflanzliche Gerbung, sondern auch die Sämischerbung, Aldehydgerbung und Mineralgerbung kolloidchemisch durch seine Peptisations-theorie erklärt werden kann (Collegium 1919, 51, 165 und 356) während Fahrion gegenüber Moeller an seiner chemischen Theorie der verschiedenen Gerbarten, insbesondere auch der Sämischerbung und Formaldehydgerbung festhält. (Collegium 1919, 61, 237, 276.) W. Moeller hat bei seinen Arbeiten zur Theorie der Gerbvorgänge festgestellt, daß bei der Sämischerbung, wobei der hierfür verwendete Tran an sich keinen Peptisator enthält, Abbauprodukte der Haut bzw. Aminosäuren als Peptisator dienen, daß man auch mit dem im Gegensatz zum Tran nicht oxydationsfähigen Dégras (Collegium 1919, 61), ja sogar mit Mineralöl und ähnlichen Stoffen (Collegium 1919, 72) gerben und ein dem Sämischerleder ähnliches Erzeugnis erhalten kann, wenn man dem Dégras, Mineralöl usw. einen Peptisator, wofür sich Phenol als besonders geeignet erweist, zusetzt. Mit Bezug auf die Mineralgerbung bemerkt Moeller, daß Lösungen von Aluminium-, Eisen- und Chromsulfat an sich nur schwach gerben und daß hier ebenfalls der geeignete Peptisationszustand unter Mitwirkung der Haut erst durch geeignete Zusätze erzielt wird, indem z. B. Aluminiumsulfat durch den Zusatz von Kochsalz stärker hydrolysiert und dabei eine peptisierte Lösung von Aluminiumhydroxyd in nicht peptisiertem Aluminiumsulfat gebildet wird.

J. Arthur Wilson (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 450) vertritt eine elektrochemische Theorie der Gerbung, wonach die adstringierende bzw. gerberische Wirksamkeit der Gerbstoffe von der elektrischen Ladung der Gerbstoffteilchen und von der zwischen der Gerbstoffteilchen umgebenden und der von der Hautsubstanz adsorbierten Lösung und der übrigen Gerbstofflösung bestehenden Potentialdifferenz abhängt und mit den absoluten Werten für letztere steigt, so lange nicht eine bestimmte Grenze überschritten wird, wobei infolge zu starker adstringierender Wirkung der Gerbstoffe eine zu schnelle und starke Angerbung der Außenschicht der Haut eintritt, die dann nur schwierig oder gar nicht mehr durchgerberbt werden kann.

J. A. Wilson (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 93) hat ferner mikroskopische Prüfungen von loh-garem und chrom-garem Leder in Hinblick auf die Umkleidungstheorie der Gerbung ausgeführt und dabei bei sachgemäß gegerbten Ledern eine Oberflächenschicht auf der Faser nicht feststellen können, was gegen die Annahme einer Umkleidung der Hautfaser mit Gerbstoff spricht.

Pflanzliche Gerbung.

J. Paeßler (Lederzeitung 1919, Nr. 75 und Fortsetzungen) behandelt die wichtigsten Umstände, die die Lederausbeute beeinflussen, wobei auch die falsche Auffassung von Courtier, daß der Gehalt an Hautsubstanz und Wasser bei allen Blößen gleich und der Gerbstoffgehalt der einzelnen loh-garen Lederarten verschieden ist, widerlegt wird, und bespricht

ferner neben anderen für die Lederherstellung wichtigen Punkten die zweckmäßige Verwendung der Gerbmittel und die sachgemäße Durchführung der Gerbung.

J. R. Blockey (Shoe and Leather Rep. vom 9. Okt. 1919) bespricht ebenfalls eine Anzahl der bei der pflanzlichen Gerbung in Betracht kommenden Umstände, so das praktische Verhalten der Gerbmittel-auszüge und Brühen, die Ausnutzbarkeit der Gerbstoffe und die die Gerbung und Zurichtung betreffenden Fragen.

C. F. Barber und P. R. Barker (Le Cuir 1919, 426) beschreiben die Lederherstellung aus trockenen Kipsen unter Verwendung pflanzlicher Gerbstoffe in Verbindung mit synthetischen Gerbstoffen.

Mineralgerbung.

Chromgerbung. M. E. Baldwin (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 433) hat durch Schütteln von Hauptpulver mit Chrombrühen, die zwischen 6,0 und 0,04 g Cr_2O_3 in 100 ccm enthielten, den Einfluß der Konzentration letzterer auf die Aufnahme von Cr und SO_3 durch die Haut untersucht und gefunden, daß die aufgenommene Menge Cr und SO_3 bei Brühe, die zwischen 1,2 und 2,0 g Cr_2O_3 enthält, am größten ist. Baldwin nimmt auf Grund seiner Untersuchungsergebnisse an, daß das aus den Brühen aufgenommene Cr und SO_3 mit dem Kollagen der Hautsubstanz bestimmte chemische Verbindungen bildet, deren Zusammensetzung mit den beim Gleichgewicht vorhandenen verschiedenen Konzentrationen wechselt.

M. E. Baldwin (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 10) hat ferner über den Einfluß von Neutralsalzen (KCl, NaCl, LiCl, NH_4Cl , BaCl) auf die Azidität von Chromchloridbrühen Untersuchungen ausgeführt und gefunden, daß die Wasserstoffionenkonzentration letzterer durch die Gegenwart von Neutralsalzen erhöht wird, und daß die angewendeten Salze nach der Fähigkeit, die Wasserstoffionenkonzentration zu erhöhen, folgende Reihe bilden: KCl, NH_4Cl , NaCl, LiCl, BaCl₂. Die Wirkung der Neutralsalze, die Wasserstoffionenkonzentration zu erhöhen, wurde von Wilson und Kern dadurch erklärt, daß durch Vereinigung der Moleküle und Ionen des Salzes und des Wassers ein Teil des Wassers gebunden und dadurch die Menge des letzteren als Lösungsmittel vermindert wird.

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 38) bemerkt, daß bei Verwendung von Natriumsulfat an Stelle von Natriumthiosulfat zur Reduktion bei der Zweibadchromgerbung leicht eine starke Erwärmung und dadurch eine Schädigung der Haut eintritt, andererseits aber die bei der Verwendung von Thiosulfat stattfindende, bei manchen Chromledern unerwünschte Schwefelausscheidung wegfällt.

E. J. White (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 2) macht darauf aufmerksam, daß nach den Untersuchungen von Stiasny und Das (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 7, 508) bei der Zweibadchromgerbung schon eine geringe Menge Arsen im zweiten Bad die Reduktionswirkung des Thiosulfats stark zu beeinträchtigen vermag und daß dieser Einfluß dadurch deutlich in die Erscheinung tritt, daß sich eine Lösung von Thiosulfat bei Zusatz reiner Salzsäure sofort, bei Zusatz einer auch nur geringe Mengen Arsen enthaltenden Salzsäure erst bei Zugabe einer größeren Menge letztere trübt.

W. S. Greeves (Le Cuir 1919, 312) berichtet über ein in Amerika vielfach angewendetes Verfahren zur Nachgerbung von Chromleder mit pflanzlichen Gerbstoffen.

M. C. Lamb (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 605) macht Mitteilungen über die Entwicklung und Verbesserung der Gerberei in England.

D. M. Candlish (Hide and Leather 58, Nr. 10, 81) gibt eine Schilderung des Entwicklungsganges der Chromgerberei in den Vereinigten Staaten von Amerika.

K. Schorlemmer (Collegium 1919, 5) hat bei Arbeiten (vgl. auch Ledertechn. Rundschau 1918, 61) über die Oxydation von Chromoxyd zu Chromat mit Wasserstoffsuperoxyd gefunden, daß die völlige Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von organischen Stoffen nicht immer vollständig ist, wohl aber, wenn von letzteren nicht zu viel vorhanden ist, bei Zusatz einer geringen Menge von Eisenchlorid. Bei Oxydation des Chromoxyds mit Kaliumpermanganat werden dagegen vorhandene organische Stoffe vollständig zerstört und richtige Ergebnisse erhalten. Die organischen Stoffe einer Chrombrühe können natürlich auch durch Abdampfen der Brühe und Glühen des Rückstandes zerstört werden.

F. Bourion und A. Seneghal (Le Cuir 1919, 337) kam bei Untersuchungen über die Oxydation von Chromoxyd und Chromoxydlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu dem Ergebnis, daß die Oxydation schließlich sehr langsam verläuft, so daß es unter Umständen nicht möglich ist, alles in der Chromlösung vorhandene Chrom zu oxydieren, und daß die Oxydation um so schneller stattfindet, je mehr Chrom in der Lösung vorhanden ist, und um so mehr verzögert wird, je mehr Natronhydrat die Lösung enthält.

M. Klaber (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 622) beschreibt einen Untersuchungsgang für Chrombrühen und macht die für die Berechnung nötigen Angaben.

E. Little und J. Howard (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 325) behandeln die Berechnung der Zusammensetzung von Zweibadchrombrühen auf Grund der Untersuchungsergebnisse.

J. R. Blockey (Journ. Soc. Leath. Tr. Chem. 1919, 11) schlägt vor, die Basizität der Chrombrühe durch die Anzahl der Hydroxylgruppen, die mit zwei Chromatomen verbunden sind, zum Ausdruck zu bringen und führt als Vorteile dieser Ausdrucksweise an, daß diese von der Art des Säurerestes unabhängig ist, und daß dabei der höheren Basizität auch eine höhere Zahl entspricht.

Nach einer Mitteilung von J. A. Wilson (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 235) ist von einer Kommission der Vereinigung amerikanischer Lederchemiker vorgeschlagen worden, die Säurebestimmung durch die Bestimmung der „relativen wirksamen Azidität“ zu ersetzen, und diese in der Weise zu ermitteln, daß die Zahl der Grammäquivalente der wirksamen Säure durch die Summe der Zahlen der Grammäquivalente von Cr_2O_3 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 geteilt wird.

Andere Mineralgerbverfahren. W. Eitner (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 36) bemerkt auf Grund von Untersuchungen und Erfahrungen, daß bei der Eisengerbung, wobei zuerst mit schwächeren und dann mit allmählich stärkeren Brühen gegerbt werden muß, ein brauchbares Unterleder und in Verbindung mit der Chromgerbung ein besonders elastisches Leder erhalten wird, daß sich aber für Oberleder die Eisengerbung wegen ihrer hart- und steifmachenden Wirkung nicht eignet, wohl aber für dieses wie auch für feines Leder eine Verbindung der Chromgerbung mit nachfolgender Eisengerbung.

G. Grasser (Der Gerber 1919, 262) bespricht die patentierten Verfahren der Eisengerbung von Knapp, Röhm und Bystron-Vietinghoff und im Anschluß hieran kurz das Zurichten und Färben von eisengarem Leder.

R. Lauffmann (Zeitschrift für öffentliche Chemie 1919, 27) gibt ebenfalls eine Zusammenstellung der patentierten Verfahren zur Eisengerbung.

V. Casaburi (Der Gerber 1919, 262) teilt die Ergebnisse von Untersuchungen über die gerberische Wirkung von basischem Eisenoxysulfat, basischem Eisenchlorid und Eisenazetat mit.

Bei D. R. P. 314487 und 314885 (Zusatz zu D. R. P. 314487) von K. W. Mensing handelt es sich um die Herstellung zäher und lagerbeständiger Eisenleder jeder Art. Die wesentlichen Punkte des ersten Patentes bestehen darin, daß die Gerbung mit Ferrisalz bei Gegenwart eines Ueberschusses des Oxydationsmittels ausgeführt wird, wodurch die schädliche Anwesenheit von Ferrosalz in der Gerbrühe und deren Entstehung im Leder vermieden wird, und daß die Temperatur bei der Herstellung der Eisenlösung 35° nicht wesentlich überschreitet, wobei der hydrolytischen Zersetzung der Eisenlösungen entgegengewirkt wird und von Anfang an mit starker Ferrisalzlösung gegerbt werden kann. Bei einer weiteren Ausführungsform dieses Verfahrens werden die vollständig entkalkten Blößen mit schwach alkalisch reagierenden Salzen oder mit basisch gemachten Aluminium- und Chromoxysalzen vorbehandelt und sodann mit neutralen oder schwach sauren Salzen nachgegerbt. Bei dem Verfahren nach D. R. P. 314885 handelt es sich im Wesentlichen um eine andere Nachbehandlung des Leders, wobei das Auswaschen der ungebundenen Eisensalze sowie die Behandlung mit alkalischen Lösungen nach der Trocknung ausgeführt wird oder das Eisenleder mit pflanzlichen Gerbstoffen oder mit Reduktionsmitteln, wodurch infolge Reduktion des Eisenoxysalzes in den Außenschichten zu Eisenoxysulfat eine teilweise Entfernung des Gerbsalzes und dadurch eine Aufhellung des Leders und ein milder Narben erzielt wird, nachbehandelt wird.

A. Gawalowsky (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 47) weist darauf hin, daß manche der bisher gerberisch nicht verwendeten Alaune, z. B. Aluminium-Zink-Alaun u. a., sowie auch gewisse Aluminate, z. B. Kaliumaluminat eine gerberische Wirkung ergeben, und glaubt, daß solche Salze unter den gegenwärtigen Wirtschaftsverhältnissen für die Gerbereitechnik in Frage kommen würden.

D. R. P. 306015 von E. Kanet betrifft ein Verfahren zum Gerben von Häuten mit hydrolytisch gespaltenen Salzlösungen, die in der Wärme basische Salze, Hydroxyd und Oxyde ausscheiden, wobei man entweder mit basischen, bei gewöhnlicher Temperatur veränderlichen Lösungen bei erniedrigter Temperatur gerbt oder bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die Haut eine solche Lösung, die mehr oder weniger vollkommen oder gar nicht gerbt, aufsaugen läßt und nachher erwärmt. Das Verfahren beruht darauf, daß gekühlte Lösungen der in Betracht kommenden Eisen-, Aluminium- und Chromsalze in verdünnter und basischer Form haltbar sind und verwendet werden können, und daß derartige von der Haut aufgesaugte Lösungen beim nachfolgenden Erwärmen der Blößen schneller durchgerben.

Andere Gerbstoffe und Gerbverfahren.

Ueber die gerberische Verwendung von Formaldehyd und über Formaldehydleder werden von ungenannter Seite (Technik und Industrie 1919, 112 sowie Neueste Erfindungen und Erfahrungen 1919, 113) kurze Mitteilungen gemacht.

G. Grasser (Häute- und Lederberichte 1919, Nr. 43) bespricht die verschiedenen Arten synthetischer Gerbstoffe und deren gerberische Verwertung und Bedeutung.

Auch Georg Viè (Le Cuir 1919, 426) behandelt ebenfalls die synthetischen Gerbstoffe, insbesondere Herstellungsweise, Zusammensetzung, Eigenschaften, gerberische Verwendung und Wirkung des Neradol D.

W. Buckow (Collegium 1919, 211) hat einen von den chemischen Fabriken Worms A. G. hergestellten, „Corinal“ genannten, künstlichen Gerbstoff, wobei es sich um ein Aluminiumsalz von organischen Sulfosäuren handelt, auf seine gerberischen Eigenschaften usw. untersucht und damit ebenso wie schon früher J. Paebler (Ledertechn. Rundschau 1918, Nr. 33) günstige Ergebnisse erhalten.

Nach D. R. P. 305855, einer Ausführungsform des Verfahrens nach D. R. P. 281484, sollen die Häute zur Gerbung mit wasserlöslichen, aromatischen, hydroxylhaltigen Verbindungen beiandelt werden, die im Molekül zwei oder mehr aromatische, alle oder zum Teil voneinander verschiedene, aromatische Kerne mit höchstens je einer Hydroxylgruppe enthalten, die durch mehrere Atomgruppen oder mehrwertige Atome miteinander verbunden sind.

A. Gawalowsky (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 41) weist darauf hin, daß Aseptole, d. h. Sulfophenolate, besonders das Eisenaseptolat, chemisch als Ferrumsulfophenolkresylat bezeichnet, für gerberische Zwecke geeignet sind, da sie durch ihren Gehalt an Sulfophenol konservierend und durch die darin enthaltenen Metallverbindungen gerbend wirken.

R. Lauffmann (Ledertechn. Rundschau 1919, 89) gibt zum Nachweis künstlicher Gerbstoffe, die Phenole bzw. Phenolgruppen oder Sulfosäuren von Phenolen enthalten, ein Verfahren an, das im wesentlichen darin besteht, daß der trockene Rückstand der Gerbflüssigkeit oder der beim Auslaugen des Leders mit zweiproz. Natronlauge erhaltenen Flüssigkeit unter den im Original angegebenen Bedingungen der Kalischmelze unterworfen wird, das Phenol aus der mit Schwefelsäure neutralisierten und dann mit etwas Ammoniak versetzten Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und in der alkoholischen mit etwas Ammoniak versetzten Lösung des Destillationsrückstandes das Phenol mit der Indophenolreaktion nachgewiesen wird.

Bei einigen Neuerungen handelt es sich um Sulfitzelluloselauge und deren Verarbeitung und Verwertung für Gerberzwecke.

Bei dem Verfahren nach D. R. P. 313150 von J. Shotwell-Robeson wird zur Herstellung einer freien Ligninsulfosäure neben ligninsulfosauren Salzen enthaltenden Gerbflüssigkeit die durch Neutralisation mit Kalk von den schwefligsauren Verbindungen befreite Lauge mit so viel schwefliger Säure und Alkalisulfid oder Alkalibisulfid versetzt, daß aller Kalk in Sulfid übergeführt wird, und hierauf der noch in Lösung gebliebene Kalk nebst Eisen usw. durch Zusatz von Oxalsäure ausgefällt.

Nach D. R. P. 321343 von W. H. Philipp wird die Sulfitzelluloselauge, gegebenenfalls nach vorheriger Konzentration, während, vor oder nach dem Zusatz

der für die Verarbeitung nötigen Chemikalien einen langen, mit Widerständen versehenen Weg geführt, so daß man die notwendigen Chemikalien an verschiedenen Stellen zusetzen und so einen Ueberschuß letzterer vermeiden kann.

G. F. Cross, C. V. Greenwood und M. C. Lamb (Journ. Soc. Dyers Colourists 35, 62) haben gefunden, daß ein aus Zellulose hergestelltes kolloides Erzeugnis „Tragasol“ in Verbindung mit der pflanzlichen Gerbung die gerberische Wirksamkeit und die Eigenschaften des Leders sehr günstig beeinflusst.

Nach D. R. P. 317462 von C. Graf wird ein Gerbstoffersatz in der Weise hergestellt, daß Pflanzenteer mit Wasser ausgelaugt und der so gewonnenen Brühe Sulfittablauge, gegebenenfalls auch Glaubersalz, Bittersalz oder Kochsalz zugesetzt wird.

Von den Appellus und Schmidt angegebenen Prüfungsverfahren mit Cinchoninlösung auf Sulfitzellulose (Ledertechnische Rundschau 1914, 225, 285) und mit Diazolösung auf Neradol D (Ledertechn. Rundschau 1914, 226) eignet sich nach Untersuchungen von C. M. Karnahan ersteres nicht zur Unterscheidung von Sulfitzellulose und synthetischem Gerbstoff, wohl aber letzteres.

Stoffe und Verfahren zur Zurichtung und Nachbehandlung des Leders.

A. Wagner (Ledertechnische Rundschau 1919, 101) schlägt vor, an Stelle der bisher üblichen Verfahren zum Befeuchten (Dampfmachen) des Leders, letzteres nach einem in der Textilindustrie üblichen Verfahren in Befeuchtungsanlagen der Einwirkung eines feuchten Luftstromes auszusetzen und beschreibt die hierfür gebräuchlichen Apparate und die in Verbindung damit sich ergebenden Einrichtungen.

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte Wien 1919, Nr. 40) teilt in einem Aufsatz über die Art, Verwendung und Wirkungsweise der in der Lederindustrie zum Fetten des Leders angewendeten Öle, Fette und Fettgemische mit, daß er bei Fettungsversuchen mit Methyl-, Äthyl- und Amylethern der Fettsäuren besonders gute Ergebnisse erhalten habe, und daß es ihm gelungen sei, Maisölfettsäuren, die wegen ihrer starken Oxydationsfähigkeit zum Fetten des Leders bisher nicht benutzt wurden, hierfür verwendbar zu machen.

Bei einem Verfahren von O. Röhm (D. R. P. 313803) zur Herstellung von Fettemulsionen zum Fetten und zur Fettgerbung wird das zu verwendende Öl oder Fett durch Verreiben mit hochkolloidem Ton oder ähnlichen Mineralstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von flüssigen Lösungsmitteln emulgiert, wodurch es sich gleichmäßiger mit Wasser mischt und namentlich in der Wärme leichter in das Leder eindringt.

Nach E. J. White (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 2) wird bei der Neutralisation von Chromleder das Alkali zum Teil durch die aus der Gerbbrühe in das Leder gelangte Säure, zum Teil durch Hautsubstanz, zum Teil vom Leder durch Adsorption aufgenommen.

Ein ungenannter Verfasser (Hide and Leather 1919, 83) behauptet im Gegensatz zu Lamb (Lederfärberei und Lederzurichtung 227), daß das Leder beim Lickern aus der Lickerbrühe, wenn diese Glycerin enthält, auch von letzterem aufnimmt und daß beim Lickern die Gegenwart von Glycerin günstig wirkt, indem dadurch die Viskosität der zum Lickern verwendeten Seifenlösung erhöht und eine wasserbeständigere Emulsion

erhalten wird, die leichter in das Leder eindringt und diesem einen vollen Griff gibt.

Von anderer Seite (Hide and Leather 1919, Nr. 10, 26) werden Angaben gemacht über Konservierungsmittel für Schuh- und Treibriemenleder und deren Verwendung.

An anderer Stelle (Neueste Erfahrungen und Erfindungen 46, 423) wird die Herstellung von nachgeahmtem Krokodilleleder beschrieben.

J. R. Lorenz (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 548) berichtet über die Untersuchung und Verwendung der zur Erzeugung von Lederüberzügen bestimmten Nitrozelluloselösungen sowie der zur Herstellung solcher Lösungen verwendeten Lösungsmittel und anderer Stoffe.

Nach einem Verfahren P. Askenasy (D. R. P. 299075) werden dem Leder, um dieses gegen Einwirkung von Chlor widerstandsfähig zu machen, solche nach D. R. P. 256856 gewonnene chlorierte Öle, Wachse oder andere Gemische einverleibt, die weniger als 30 Proz. Chlor enthalten.

Nach D. R. P. 317418 von W. Rechberg wird ein wasserdichtes und gegen Abnützung widerstandsfähiges lohgares Leder durch Tränken des letzteren mit Lösungen eines wasserunlöslichen Imprägnierungsmittels unter Zusatz von Pyridinbasen erhalten.

E. O. Rasser (Bayr. Industrie- und Gewerbeblatt 135, 41) bespricht die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der licht- und wasserechten Lederfärbungen.

Leder.

O. Riethof (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 20) schließt aus Untersuchungen über die Durchgerbung der Haut während der pflanzlichen Gerbung, daß bei der Herstellung von Sohl- und Riemenleder die Haut nach der Hälfte der Gerbdauer bereits durchgerbt ist, was mit früheren Angaben von Rogers im Einklang steht.

J. E. White (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 2) kommt auf Grund von Untersuchungsergebnissen betreffend den Gehalt von Zweibadchromleder an Sulfat und Thiosulfat zu dem Ergebnis, daß das Leder zunächst wahrscheinlich basisches Chromthiosulfat und basisches Chromsulfat enthält und daß nach längerem Lagern nur Chromsulfat darin vorhanden ist.

L. M. Whitmore (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 567) teilt Untersuchungsergebnisse von pflanzlich gegerbten und durch Verbindung der pflanzlichen Gerbung mit der Chrom- oder Alaungerbung erhaltenen Ledern mit.

L. M. Whitmore untersuchte ferner zusammen mit W. Hart und L. Beck (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 128) den Einfluß verschiedener Fettungsmittel auf die Reißfestigkeit von Riemen- und Geschirrleder und fand, daß Art, Menge und Eigenschaften des verwendeten Fettes sowie wahrscheinlich auch die Gerbung und die Art der Verteilung des Fettes im Leder einen Einfluß ausüben und daß nicht nur tierische Öle, sondern auch Mineralfette auf die Reißfestigkeit günstig wirken.

L. W. Arny (Hide and Leather 1919, Nr. 19, 33) stellte durch vergleichende Versuche fest, daß der Lederriemen ein größeres Kraftübertragungsvermögen und eine höhere Dauerhaftigkeit besitzt, als Kunstriemen.

J. B. Churchill (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 237) fand bei Untersuchung eines Stückes Sohlleder, daß von der Ladung eines im Jahre 1665 untergegangenen Schiffes stammte und bis zum Jahre 1918

im Wasser gelegen hatte, daß bei diesem nicht nur der ungebundene, sondern zum Teil auch der gebundene Gerbstoff durch das Wasser ausgelaugt war.

L. E. Stacy (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 321) schließt auf Grund von vergleichenden Untersuchungen über den Einfluß der Zerkleinerungsform des Leders auf die Untersuchungsergebnisse, daß eine gleichmäßige und einheitliche Vorbereitung der Lederprobe für die Untersuchung unumgänglich notwendig ist.

V. Veitch und G. Hunt (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 507) fanden, daß bei der Bestimmung des Fettes in Leder Chloroform als Fettlösungsmittel genauere und besser übereinstimmende Ergebnisse liefert, als Petroläther und Aether.

Auch eine Kommission amerikanischer Lederchemiker für die Bestimmung des Fettes im Leder kam nach J. A. Wilson (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 140) zu dem Ergebnis, daß sich für diesen Zweck Chloroform besser eignet als Aether und Petroläther und das letztere bei Gegenwart von oxydierten und sulfonierten Oelen das Fett nur sehr unvollkommen aus dem Leder auszieht.

H. C. Reed und J. B. Churchill (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 133) beschreiben unter Beifügung von Abbildungen einen Extraktionsapparat zur Bestimmung der wasserlöslichen Stoffe im Leder.

J. M. Seltzer (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 243) empfiehlt auf Grund von Untersuchungen die unlöslichen Mineralstoffe des Leders nicht durch Behandlung der Gesamtasche mit Wasser, sondern durch Veraschen des mit Wasser ausgelaugten Leders zu bestimmen.

Churchill und Anthes (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 330) schlagen zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder folgende Abänderung des Verfahrens von Procter-Searle vor: Man durchtränkt 2 g des zerkleinerten Leders mit 25–30 ccm $\frac{n}{10}$ Sodalösung, trocknet, verascht, laugt die Asche mit heißem Wasser aus, filtriert, fügt zur Asche die der verwendeten Sodamenge äquivalente Menge $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure, erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert zu dem zuerst erhaltenen Filtrat und titriert den Ueberschuß der Säure mit $\frac{n}{10}$ Sodalösung zurück unter Verwendung von Methylorange als Indikator.

R. Lauffmann (Zeitschrift für öffentliche Chemie 1919, 180) bespricht die Untersuchung und Beurteilung des lohlgaren, mineralgaren, sämischgaren und des mit künstlichen Gerbstoffen gegerbten Leders.

W. K. Alsop (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 235) macht einige Vorschläge zur Verbesserung des offiziellen Verfahrens zur Lederuntersuchung der Vereinigung amerikanischer Lederchemiker.

R. W. Hart und R. C. Bowker (Hide and Leather 58, Nr. 25, 38) beschreiben unter Beifügung von Abbildungen eine Vorrichtung zum Messen der Dauer-

haftigkeit von Sohlleder, wobei die Lederprobe der schleifenden Einwirkung einer mit bestimmter Geschwindigkeit sich drehenden Karborundumscheibe bei einem bestimmten Druck ausgesetzt und aus der Gewichtsverminderung die Abnutzung bzw. Widerstandsfähigkeit des Leders berechnet wird. Die mit dieser Vorrichtung bei Leder von verschiedenen Teilen der Haut erhaltenen Ergebnisse zeigen im Einklang mit der praktischen Erfahrung, daß Leder vom Rückenteil der Haut bedeutend weniger abgenutzt wird, als solches von den anderen Teilen der Haut.

Abfälle und Abwasser der Gerberei.

Nach einem Verfahren von H. Mielenz und J. Schloßmann (D. R. P. 313133) wird aus sehnartigen Abfällen von Schlachtieren ein brauchbarer Lederersatz erhalten, indem solche meist als Rundkörper vorkommende Abfallteile aufgeschnitten, alsdann im aufgeklappten Zustande gewalzt, hierauf in Platten gepreßt und schließlich gegerbt werden.

V. P. Edwards (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 381) berichtet über die Verwertung der in Amerika bei der Verarbeitung der Hemlocktanne im Papiermühlenbetrieb abfallenden Rinde.

Ueber die Verarbeitung der ausgelaugten Mimosenrinde zu brauner Pappe und billigem weißen Papier werden von ungenannter Seite (Bull. Imp. Inst. 1919, 17 nach Ref. Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1920, 435) Mitteilungen gemacht.

J. B. Pérégryn (Rev. des Prod. chim. 22, 315) bespricht die Verwertbarkeit der bei gewissen chemischen Vorgängen z. B. Oxydation von Anthrazen, Phenanthren, Alkohol, Glycerin abfallenden Chromatlösungen in der Chromgerberei.

Ein Verfahren zur Verarbeitung von Chromlederabfällen von Alb. Wolff (D. R. P. 310309) besteht darin, daß man die Abfälle in der eben ausreichenden Menge etwa fünfprozentiger Schwefelsäure bei 80–90° löst, das abgeschiedene Fett durch Filtration oder Abschöpfen gewinnt, dann das Chrom durch Zusatz über schüssiger Kalkmilch in der Siedehitze ausfällt und in bekannter Weise auf Chromalaun verarbeitet und aus der in ebenfalls bekannter Weise von Kalk befreiten Leimlösung Lederleim herstellt.

Verschiedene Verfahren z. B. D. R. P. 306052 von Wilh. Breede und D. R. P. 306702 von August Mielenz betreffen die Herstellung von Schuhsohlen unter Verwendung von Lederabfällen. Bei D. R. P. 317113 von E. Schöttle handelt es sich um die Herstellung von Treibriemen aus Lederabfällen.

Ed. Andés (Kunststoffe 1919, 197) und K. Miksch (Kunststoffe 1919, 309) berichten über die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Kunstleder und Ersatzstoffen für Leder.

A. Wallin (Journ. Amer. Leath. Chem. Ass. 1919, 373) bespricht die Verarbeitung und Verwertung der bei der Lederherstellung sich ergebenden Abfälle, insbesondere der beim Entwollen bzw. Enthaaen abfallenden Wolle und Haare.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Bergholm, C., u. Y. Björnsthål. **Elektrische Doppelschicht in Kolloiden.** (Physik. Zeitschr. 21, 137, 1920.)

Anschließend an die Untersuchungen von Majorana über kolloides Eisenoxyd und von Diesselhorst und Freundlich über Vanadinpentoxyd wird festgestellt, daß auch Gold- und Silbersole in einem elektrischen Felde doppelbrechend werden können. „Daraus geht hervor, daß deren Partikel keine sphärische Symmetrie haben. Da dies für Gold gilt, ist es wahrscheinlich, daß es auch für andere Kolloide gilt.“ R. E. Lg.

Coehn, A., u. J. Franken, **Ueber die Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten.** (Ann. d. Phys. [4] 48, 1005, 1915.)

Taucht man eine ungeladene Paraffinkugel in dest. Wasser, so zeigt sie sich nach dem Herausziehen negativ geladen (bei Annäherung an ein Blättchen-elektroskop). Nach der Regel von Coehn: Entsprechend seiner dem Wasser gegenüber kleineren Dielektrizitätskonstante. Der positive Teil der bei der Berührung sich ausbildenden Doppelschicht hinterbleibt nach der Trennung im Wasser. Durch zugesetzte Elektrolyte wird die Ladung qualitativ wie bei Lenard's Wasserfallelektrizität (Koll.-Zeitschr. 18, 210, 1916) herabgesetzt. Es sind jedoch weit größere Zusätze nötig. Deshalb kann man nur dann eine Umkehr des Ladungssinnes durch Neutralsalze erreichen, wenn deren Löslichkeit groß ist. H-Ionen sind besonders stark wirksam. Deshalb ist bei Säuren die Umkehr leicht erreichbar. Gelöste Nichtelektrolyte sind in verdünnter Lösung ohne Einfluß auf die Aufladung.

Findet eine Benetzung des festen Dielektrikums durch eine Flüssigkeit statt, so erfolgt beim Herausheben keine Trennung der beiden Schichten, also keine Aufladung.

Sehr wichtig ist folgende Feststellung: Beim Emporziehen aus einer 3-n-Rohrzuckerlösung nimmt die Paraffinkugel eine anscheinend vollkommen benetzende Schicht der Lösung mit. Eine Aufladung zeigt sich nicht. Eine eigentliche Benetzung hat jedoch nicht stattgefunden. Die Flüssigkeit haftet nur — infolge ihrer Zähigkeit — in sich zusammenhängend an der Kugel. Nach wenigen Sekunden rollt sich die Flüssigkeitsschicht vom oberen Pol der Kugel her auf, bis plötzlich, nach Ueberschreiten der oberen Kugelhälfte, die ganze Flüssigkeitsmenge von der Kugel sich löst, die nun völlig unbenetzt erscheint. Im gleichen Augenblick erscheint die Kugel negativ, die Flüssigkeit positiv geladen. (Das zähflüssige Glycerin verhält sich analog.) Man hat hiermit einen drastischen Beweis, daß hier die beiden Teile der elektrischen Doppelschicht nicht, wie es Lenard für den Wasserfalleffekt wahrscheinlich gemacht hat, beide in der Flüssigkeit liegen, sondern jede Ladung für sich an einem der zwei verschiedenen, in Berührung tretenden Stoffe sich ausbildet. — [Immer oder jedenfalls häufig ist an der Oberfläche der dispersen Teilchen von kolloiden Lösungen eine elektrische Doppelschicht anzunehmen. Z. B. spielt dieselbe in der Smoluchowski'schen Koagulationstheorie eine große Rolle, nachdem er nachgewiesen hat, daß die Stabilität der kolloiden

Lösungen nicht bedingt sein kann durch eine elektrostatische, einfach nach dem Coulomb'schen Gesetz zu berechnende Abstoßung der Teilchenladungen. Wo sitzt hier die elektrische Doppelschicht? Im Anschluß an Coehn und an Lenard könnte man verschiedene Antworten geben. Eine dritte Möglichkeit wäre: Je eine Doppelschicht an der Oberfläche des Dispersoids und des Dispersionsmittels. Und welche Ladung ist maßgebend für den Transport bei der Kataphorese? Smoluchowski, der die Unvollkommenheit der diesbz. Theorien betont, sagt: „Was man kurz Teilchenladung nennt, ist die Ladung der Innenbelegung der elektrischen Doppelschicht.“ (Zeitschrift f. physik. Chem. 112, 132, 1917.) Bekanntlich nehmen aber z. B. die mit Gelatine als Schutzkolloid bereiteten Sole bz. dieser Wanderung im elektrischen Felde die Eigenschaften der umhüllenden Gelatine an. Ref.] R. E. Lg.

Cohen, E., u. H. R. Bruins, **Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik. IV.** (Zeitschr. f. physik. Chem. 94, 443, 1920.)

Die Allotropie des Silbers und Kadmiums ist nicht etwa, wie von anderer Seite vorübergehend angenommen wurde, bedingt durch eine Absorption von Wasser durch diese Metalle. R. E. Lg.

Cohen, E., u. A. L. Th. Moesveld, **Kristallisationsverzögerung in übersättigten Lösungen.** (Zeitschr. f. physik. Chem. 94, 482, 1920.)

Namentlich Untersuchungen am Kadmiumjodid zeigen, daß die Keimwirkung von festem Salz auf eine übersättigte Lösung dann ausbleiben kann, wenn gewisse Verunreinigungen, z. B. Kadmiumhydroxyd zugegen sind und von der Keimsubstanz adsorbiert werden. Ähnliches zeigt sich bei Kadmiumsulfat und beim Bleinitrat in Gegenwart ihrer Hydroxyde. Die Wirkung entspricht der von R. Marc beobachteten Kristallisationsverzögerung durch adsorbierte kolloide Farbstoffe; geht jedoch noch über diesen hinaus, indem eine gesättigte Lösung bei Anwesenheit der Verunreinigung sogar noch mehr Salz aus dem Bodenkörper auflösen vermag. [In den Disputen mit E. Hatschek u. a. über die W. Ostwald'sche Uebersättigungstheorie der rhythmischen Fällungen hat die Frage nach der Möglichkeit einer Keiminaktivierung eine wesentliche Rolle gespielt. Hier scheint nun tatsächlich Derartiges vorzuliegen. Ref.] R. E. Lg.

Cohen, E., u. A. L. Th. Moesveld, **Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie und Monotropie. I.** (Zeitschr. f. physik. Chem. 94, 450, 1920.)

Die im vorigen beschriebene Keiminaktivierung durch adsorbierte Verunreinigungen kann dazu führen, daß schließlich nur eine metastabile Form auskristallisiert, wenn z. B. diese Form neben geringer Adsorptionsfähigkeit eine große Kristallisationsgeschwindigkeit aufweist. Oder es entsteht ein beliebiges Gemenge der stabilen und metastabilen Form. Ein Beispiel für letzteres ist das gleichzeitige Auftreten von α - und β -Kadmiumjodid beim Einengen der wässrigen Lösung bei 100°. Beim Fehlen einer Adsorption (Nichtvorhandensein von Verunreinigungen) wird sich eine metastabile Form entweder gar nicht oder sehr schwer bilden können. — Im Gegensatz zum Kalzit ist der natürliche Aragonit meist stark verunreinigt.

Berényi, L., Prüfung der Polányi'schen Theorie der Adsorption. (Zeitschr. f. physik. Chem. 114, 628, 1920.)

Die Adsorptionsisothermen von Kohlensäure, Stickstoff, Aethylen, Kohlenoxyd, Methan, Argon und Ammoniak an Kohle, sowie diejenigen von Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Ammoniak an Kieselsäuregelen auf Grund der Beobachtungen von Titoff, Homfray, Richardson und Patrick fügen sich der Polányi'schen Theorie. Diese zeigt sich auch auf die Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch nicht quellbare (SiO_2)-Gele anwendbar. R. E. Lg.

Loeb, J., Ueber die Ursachen des Einflusses der Ionen auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch Kollodiummembrane. II. (Journ. of Gen. Physiol. 2, 563, 1920.)

Nachweis, daß der Einfluß der Elektrolytkonzentration hierauf der gleiche ist bei der freien und bei der elektrischen Osmose. R. E. Lg.

Loeb, J., Die Umkehr der Ladung von Membranen durch Wasserstoffionen. (Journ. of Gen. Physiol. 2, 577, 1920.)

Nach der Behandlung einer Kollodiummembran mit einem Protein nimmt die Membrane eine positive Ladung an, wenn die H-Ionenkonzentration der angrenzenden Lösung einen gewissen Betrag erreicht. Dies wird hier auch durch Versuche mit Oxyhämoglobin bestätigt. Die positive Ladung ist lokalisiert in der dünnen Proteinschicht, welche von der Membran adsorbiert ist. R. E. Lg.

Tammann, G., Ueber die Knallgaskatalyse durch Palladiummischkristalle. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 111, 90, 1920.)

Wasserstoff löst sich im Pd hauptsächlich als H, nicht als H_2 . Anscheinend gilt dies auch für O. Es vereinigen sich dann O und H. R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Adolf, M., u. E. Spiegel, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XXIII. Das Azidalbumin. (Biochem. Zeitschr. 104, 175, 1920.)

Bei gleichem Laugebindungsvermögen ist das Säurebindungsvermögen des Azidalbumins 20 Proz. höher als beim nativen Serumalbumin. Dadurch liegen die Werte für die innere Reibung etwas höher als die parallelen Werte des genuinen Proteins. Bei Säure- oder Laugenzusatz zeigen sich jedoch die gleichen Veränderungen. Es sind also die gleichen Prozesse der Ionisationsbeeinflussung anzunehmen.

Zusatz von HCl verhindert beim Azidalbumin die Fällung durch CuSO_4 oder ZnSO_4 , während dies beim genuinen nicht der Fall ist. Das in NaOH gelöste Azidalbumin wird dagegen durch Schwermetallsalze gefällt. Diese Fällung ist also eine Reaktion auf das negative Proteinion. R. E. Lg.

Bradford, S. C., Ueber die Theorie der Gele. II. Die Kristallisation der Gelatine. (Biochem. Journ. 14, 91, 1920.)

Bei 800facher Vergrößerung von Gelatinegallerten (am besten aus 0,3prozentigem Sol) fand Bradford zahlreiche sphäritische Gebilde, vielfach zu Perlenketten zusammengelagert, die ihn von einer Kristallisation der Gelatine sprechen lassen. [Auch E. Hat-

schek, welcher diese Gebilde sah, äußert sich in einem Brief an den Referenten hierüber noch etwas skeptisch.] R. E. Lg.

Briggs, T. R., u. E. M. C. Hieber, Bemerkung über die Verflüssigung von Gelatine durch Salze. (Journ. Phys. Chem. 24, 74, 1920.)

Feststellung einer verflüssigenden Wirkung (fast) konzentrierter Lösungen von ZnCl_2 , NH_4NO_3 , KCNS , KNO_3 auf Gelatine. Dialysiert man solche kaltflüssige Massen in Kollodiumsäckchen, so tritt beim Wegzug der Salze Gelatinierung ein. Neuer Zusatz führt wieder zur Verflüssigung. R. E. Lg.

Fenn, W. O., Wirkungen von Elektrolyten auf Gelatine und deren biologische Bedeutung. IV. Die Fällungen von Gelatine durch Mischungen von Salzen. (Journ. Biol. Chem. 34, 415, 1918.)

Bei seiner fallenden Wirkung auf Gelatinelösungen verhält sich NaCl wie ein Salz, in welchem die Wirkung des Anions diejenige des Kations überwiegt. Man kann danach erwarten, daß diese Fällung begünstigt wird durch solche Elektrolyte, welche die Gelatine möglichst positiv laden. Und umgekehrt.

Die Versuche ergaben: Säuren und Salze mit vorwiegender Kationen-Wirkung befördern diese Fällung. Und umgekehrt. — Säuren fördern die Gelatinefällung durch Na_2SO_4 . Alkalien wirken darauf in niedrigen Konzentrationen verzögernd, dagegen in höheren fördernd, bis die Gelatine durch das Alkali hydrolysiert ist. R. E. Lg.

Hatschek, E., Das Liesegang-Phänomen. (Brit. Assoc. Rep. [B] 1918, 21.)

Zusammenstellung von Tatsachen und Theorien der rhythmischen Fällung. — Sollte Freundlich's Theorie (Ausflockung durch Elektrolyte) richtig sein, so würde verständlich sein, wie Gelatine, Agar, Kieselsäuregel sich als Medium so verschieden verhalten. Denn ihre Schutzkolloidwirkung ist sehr verschieden. — Die Absicht, Versuche anzustellen in Gallerten, welche durch Druck anisotropisch gemacht worden sind, wird angedeutet. R. E. Lg.

Lloyd, D. J., Ueber die Quellung der Gelatine in Salzsäure und Natronlauge. (Biochem. Journ. 14, 147, 1920.)

Bestätigung, daß Gelatine eine amphotere Substanz ist. Sowohl mit HCl wie mit NaOH vereinigt sie sich zu ionisierbaren Salzen. Die Reaktion Gelatine + NaOH-Natriumgelatinat ist nicht umkehrbar.

Die Verfasserin wendet sich gegen die Einphasentheorie des Gelatinegels von Procter, Robertson, Pauli; ferner gegen die Zweiphasen-(Flüssig-Flüssig-) Theorie von Wo. Ostwald (1905, 1909). Auch jene Fest-Flüssig-Theorie von Bradford (1918), bei welcher die feste Phase das Disperse ist, käme nicht in Betracht. Sie nimmt an mit Hardy, van Bemmelen, Freundlich, daß ein festes Gitterwerk eine Flüssigkeit einschließt. Indem die Membranen der festen Substanz porenhaltig sind, wird sowohl die feste wie die flüssige Phase zusammenhängend. Die feste Phase soll nun bestehen aus gefällter neutraler Gelatine, welche eine gewisse Menge Wasser bindet. In den Zwischenräumen finde sich die Gelatine dagegen in Salzform. R. E. Lg.

Mándoki, L., u. M. Polányi, Ursachen der Leitfähigkeit von Kaseinlösungen. (Biochem. Zeitschrift 104, 254, 1920.)

Richtig bereitete neutrale „Natriumkaseinatlösungen“ geben bei der Dialyse durch Pergament keine leitenden Bestandteile ans Außenwasser ab. Da sie trotzdem gut den Strom leiten, sagte man,

das gelöste Eiweiß in dieser Form sei ein Leiter (im Gegensatz zu den nicht mit NaOH behandelten). Nun wird festgestellt: Bei der Dialyse durch Fischblasen treten massenhaft leitende Stoffe aus. Dies und die spontane Zunahme der Leitfähigkeit der einige Zeit aufbewahrten Natriumkaseinatlösung selbst weisen auf Zersetzungsprodukte des Kaseins infolge der NaOH-Behandlung hin. Diese bedingen mindestens zum großen Teil die Leitfähigkeit, und man darf nicht darauf schließen, daß das Protein in dieser Form selber ein guter Leiter sei. R. E. Lg.

Michaelis, L., u. A. v. Szent-Györgyi, **Der Einfluß der Salze auf das Fällungsoptimum des Kaseins.** (Biochem. Zeitschr. 103, 178, 1920.)

Ein überwiegend wirkendes Kation verschiebt das Fällungsoptimum nach der weniger sauren Seite, ein solches Anion nach der sauren. Zwei Salze wurden gefunden, bei denen sich die Wirkung von Kation und Anion gerade aufhob, das Optimum also an gleicher Stelle blieb: RbCl und Na-Azetat. R. E. Lg.

Polányi, M., **Studien über Leitfähigkeitserniedrigung und Adsorption durch lyophile Kolloide.** (Biochem. Zeitschr. 104, 237, 1920.)

In Gelatinegallerten gelöste Elektrolyte leiten nach Dumansky (Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 553, 1907) den Strom nur wenige Prozent schlechter als die gleichen Elektrolyte in Wasser. Kristalline Nichteinktrolyte setzen dagegen die Leitfähigkeit in dem Maße herab, als sie die Viskosität erhöhen. Hier besteht also ein großer Unterschied. Die geringere (aber tatsächlich auch vorhandene) Verminderung der Leitfähigkeit durch lyophile Kolloide wird dadurch erklärt, daß die Ionen die kolloiden Teilchen nicht mitschleppen, während sie dies mit den kristallinen Nichteinktrolyten tun.

Teilweise erklärt sich die Wirkung der Kolloide dadurch, daß sie die Ionen zu Umwegen zwingen, also ihren Weg verlängern. Nach Cybulski und Duain Borkowsky (Krak. Anz. 1909, 660) verschiebt sich die relative Ueberführungszahl von Kation und Anion durch Zugabe eines Kolloids merklich. Denn die Diffusionspotentiale von Basen und Säuren sind in kolloiden Medien modifiziert. Meistens ist dadurch die Wanderung des Kations stärker behindert als jene des Anions. Der Deutungsversuch hierfür lautet: Die Kolloidteilchen besitzen eine wässrige Hülle, welche für die verschiedenen Ionen verschieden permeabel ist. [Eine Wirkung der Verdichtung dieses Wassers? Oder was sollte sonst diese angenommene prinzipielle Aenderung der Permeabilität des Wassers bedingen? Ref.] R. E. Lg.

Rayleigh, **Periodische Fällung.** (Phil. Magaz. 38, 738, 1919.)

Rhythmische Bänderung von Silberarseniat in Gelatinegallerten. Bei der Erklärung ist neben der Konzentration und dem Diffusionsvermögen des Silbernitrats und Natriumarseniats auch noch zu berücksichtigen die Diffusion des Silberarseniats.

G. Hookham überließ Rayleigh folgende Präparate zur Untersuchung: Einige Tropfen einer Mischung von CuSO_4 , Salizin und Zuckersirup werden auf einem Glasplättchen verstrichen und rasch getrocknet. Am Rand können sich einige Kriställchen bilden; die Mitte bleibt aber glasig amorph. Zunächst zeigt sich an diesem mittleren Teil bei der Untersuchung in polarisiertem Licht nichts Bemerkenswertes. Einige Zeit nach der Abkühlung tritt jedoch Doppelbrechung ein. Sie ist zurückzuführen auf eine rhythmische Kristalli-

sation, wobei sich auf dem Raum eines Zolls mehrere Tausend Bänder bilden können. R. E. Lg.

Stiles, W., **Das Eindringen von Elektrolyten in Gallerten. I. Das Eindringen von Chlornatrium in Agar-Gallerten, welche Silbernitrat enthalten.** (Biochem. Journ. 14, 58, 1920.)

Das Eindringen (Penetration) P ist innerhalb weiter Grenzen proportional der Quadratwurzel aus

der Zeit. $\frac{P}{\sqrt{t}}$ ist so eine Konstante für eine be-

stimmte Gallerte und für bestimmte Konzentrationen des eindringenden Salzes = Eindringungsfaktor. Er steigt mit der Konzentration. Mit steigender AgNO_3 -Konzentration (als Indikator) der Gallerte sinkt er. Zwischen 1 und 4 Proz. Agar ist die Konzentration des Gallertbildners nur von geringem Einfluß. Statt der Formel von v. Fürth und Bubanyi (Koll.-Zeitschr. 25, 212, 1919), welche nur innerhalb sehr beschränkter Grenzen verwendbar ist, wird angenommen:

$$\frac{P}{t^{1/2}} = k \log c + k'.$$

Darin bedeutet c die Anfangskonzentration des eindringenden Salzes. Von dessen Natur hauptsächlich hängt der Wert der Konstanten k ab, dagegen nur wenig von der Natur der Gallerte. k' hängt hauptsächlich ab von der Konzentration des AgNO_3 innerhalb der Gallerte. R. E. Lg.

Thomas, A. W., **Uebersicht über die Emulsionsliteratur.** (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 12, 177, 1920.)

Ein guter Ueberblick. Darunter findet sich folgendes, was hier noch nicht referiert worden war: Roon und Oesper (Journ. Ind. Engin. Chem. 9, 156, 1917) und Crockett und Oesper (ibid. 966) stellten Emulsionen für die pharmazeutische Praxis her. Am besten bereitet man zuerst einen „Nukleus“ durch Verreiben im Mörser von 4 Teilen Oel, 2 Teilen Gummiarabikum und 3 Teilen Wasser. Dieser ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Dieser läßt sich dann mit mehr Wasser versetzen oder als Keimsubstanz für unvollständige Emulsionen anderer Zusammensetzung verwenden. Auch Irischmoos und Traganth ist gut. Letzteres kann jedoch nicht für Terpentin oder Fettsäuren verwandt werden. Spuren von Seife zerstören Irischmoos-Emulsionen, sind jedoch günstig für Gummiarabikum-Emulsionen. — Beim Suchen nach einem Ersatz für organische Lösemittel bei der Bereitung von Japanfirnis fand Darey (Phys. Rev. 11, 138, 1918), daß sich Leinöl bei Zufügung von Ammoniak mit Wasser emulgieren läßt. Daraus läßt sich eine gute Farbe bereiten. — Clowes (Journ. Phys. Chem. 20, 407, 1916) fügte CaCl_2 zu einer (mit Natriumoleat als Emulgator bereiteten) Emulsion von Oel in Wasser. Kam der Ca-Gehalt über den Na-Gehalt, so schlug die Emulsion (nach Passieren eines kritischen Stadiums) um in eine Emulsion von Wasser in Oel. Die Oleate von Na, K, Li emulgieren Oel in Wasser; diejenigen des Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Al dagegen Wasser in Oel. Die erste Reihe der Seifen ist löslich in Wasser, dagegen nicht in Oel; bei der zweiten Reihe ist es umgekehrt. Da Alkaliseifen mehr von Wasser benetzt werden, ist ihre Oberflächenspannung nach der Wasserseite hin geringer. Die Haut wird sich also konvex nach dem Wasser hin krümmen. Usw. — Schlaepfer (Journ. Chem. Soc. 113, 522, 1918): Sorgsamst gereinigter Ruß muß sich mit Oel leichter als mit Wasser benetzen. Denn in allen Fällen erhielt er nur Emulsionen von Wasser in Oel; nicht umge-

kehrt. Im Anschluß daran macht Moore (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 940, 1919) darauf aufmerksam, daß es doch sehr auf die Art des Rußes ankommt.

Neue Verfahren zur Zerstörung der Kondenswasser-Emulsionen und zur Wiedergewinnung des Oels daraus sind: Harris (U. S. P. 1281952, 1919): Starker elektrischer Strom. Die Elektroden müssen dicht beieinander sein. Ähnlich Dijxhoorn (Le Papier 22, 53, 1919), Mc Kibben (U. S. P. 1299589 u. 1299590, 1919): Leitung des Verdampfens durch ein starkes elektrisches Feld.

Die Versuche zur Beseitigung des in Leinöl emulgierten Wassers mittelst hochgespannter elektrischer Entladung scheinen keinen rechten Erfolg gehabt zu haben. Denn der Funke neigt dazu, über die Oberfläche zu gleiten.

R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Bechhold, H., Eine Ultrafiltrationsstudie mit Diphtherietoxin und -toxon. (Arb. a. d. Inst. f. exp. Ther. Heft 7, 27, 1919.)

Verschiebt sich das Verhältnis von Toxin:Toxon beim Durchgang durch ein dreiprozentiges Ultrafilter, so ist dieses viel weniger auf eine bemerkbare Verschiedenheit der Teilchengröße zurückzuführen, als auf eine erhebliche Adsorbierbarkeit des Toxins. Das Toxon wird vom Filter nur wenig adsorbiert.

R. E. Lg.

Bechhold, H., Untersuchungsmethoden des Institutes für Kolloidforschung in Frankfurt a. M. I, II. (Chem.-Ztg. 44, Nr. 62 und 75, 1920.)

Dispersitätsgrad: Erst Zählung der im Ultramikroskop erkennbaren Teilchen. Zur Ausschaltung der störenden Brown-Bewegung wird das Sol (nach dem Vorschlag von Kraus) auf dem Objektträger eintrocknen gelassen. Ist die Gefahr vorhanden, daß dabei Dispersitätsverminderung eintritt, so muß (nach Kraus) ein Schutzkolloid, z. B. lysalbinsaures Natrium zugesetzt werden. — Danach Zählung des gleichen Gesichtsfeldes im mikroskopischen Bild. So Bestimmung des Verhältnisses der Mikronen zur Gesamtzahl der Mikronen + Submikronen.

Traube's Stalagmometer verbessert Schemsky durch selbständiges Füllen und Entleeren des Apparats.

Klebstoff-Analysen. Auch der hier vorgeschlagene Analysengang weist noch manche Unsicherheiten auf. Bei Mischungen, z. B. von Sulfitablauge und Eiweiß, tritt zuweilen ein Versagen der Reaktionen ein.

R. E. Lg.

Csonka, F. A., Untersuchung über die nephelometrischen Werte von Cholesterin und den höheren Fettsäuren, II. (Journ. Biol. Chem. 41, 243, 1920.)

Endlich einmal warnt jemand: Gleichzeitig anwesende Gelatine oder andere Schutzkolloide können den Trübungsgrad wesentlich vermindern, also zu Irrtümern bei der Nephelometrie Anlaß geben.

R. E. Lg.

Erlenmeyer, E., u. G. Hilgendorff, Optisch aktive Zimtsäuren und die bei ihrer Bildung nebenher entstehenden Cinnamate der Weinsäure. (Biochem. Zeitschr. 103 79, 1920.)

Zuweilen treten dabei Cinnamate in kolloider Form auf, deren Trennung einige Schwierigkeit machte. Es konnte aber dann doch ein kolloides Monodi-

cinnamat mit ziemlich konstantem Drehungsvermögen daraus isoliert werden.

R. E. Lg.

Haehn, H., Die Zerlegung der Tyrosinase in Komponenten. (Biochem. Zeitschr. 105, 169, 1920.)

Durch Ultrafiltration oder Dialyse. Jede einzelne Fraktion ist unwirksam auf Tyrosin. Das Gemisch wirkt wieder.

Es ist wahrscheinlich, daß die Farbunterschiede des Melanins, welche durch Verwendung verschiedener Metallionen als Aktivatoren hervorgerufen werden, allein bedingt sind durch verschiedene Dispersitätsgrade des Melanins.

[Diese Feststellungen dürften von Bedeutung sein für die Hypothesen von W. Gebhardt und E. Küster für die gebänderte Pigmentverteilung in Tieren und Pflanzen. Ref.]

R. E. Lg.

Herschel, W. H., Viskosität von Gasolin. (Techn. Papers of the Bureau of Standards, Nr. 125, Washington 1919.)

Für die „kommerzielle Charakterisierung“ der Flüchtigkeit eines Gasolins ist eine Viskositätsbestimmung mit Ubbelohde's Viskosimeter vollkommen genügend.

R. E. Lg.

Higgins, E. F., u. E. C. Pitman, Messung der Viskosität von Pyroxylinlösungen. (Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 587, 1920.)

Beste Resultate mit dem Viskosimeter von Storrer (vgl. Rodgers, ebenda 3, 737, 1911 und Rigg, ebenda 4, 901, 1912), dessen Konstruktion aber hier nicht beschrieben wird.

R. E. Lg.

Michaelis, L., Ueber die Analyse des CO₂-Gleichgewichts im Blute nach H. Straub und K. Meyer. (Biochem. Zeitschr. 103, 53, 1920.)

Straub und Meyer erblickten die Ursache der von ihnen beobachteten Unstetigkeit in der kolloiden Natur des Hämoglobins. Eine nähere Erklärung dafür konnten sie nicht geben. Vor ihren Schlußfolgerungen wird gewarnt.

R. E. Lg.

Pfund, H., Ein Cryptometer. (Oil and Colour Trade Journ. 1920, 1254.)

Auf eine weiße Grundfläche mit schwarzer Skala wird das zu prüfende Pigment in verschiedener Dicke aufgetragen. Die Deckkraft ist um so größer, bei je geringerem Auftrag die Skala verschwindet.

R. E. Lg.

Rosenmund, K. W., u. F. Zetzsche, Ueber die katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 51, 578, 1918.)

Anfangs wurden kolloide Pt- und Pt-Lösungen nach Skita als Katalysatoren benutzt; später auf indifferenten Stoffen (z. B. BaSO₄) niedergeschlagene Metalle. Deren Trennung vom Reaktionsgemisch ist durch einfaches Filtrieren möglich. [M. Busch und H. Stöve (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 1063, 1916) hatten palladiertes CaCO₃ zur Ablösung von organisch gebundenem Halogen mittelst katalytischer Reduktion benutzt.]

R. E. Lg.

Sheppard, S. E., Neuer Trübungsmesser für Lösungen von Gelatine, Zellulose und Firnisse. (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 167, 1920.)

Bei der Wasseranalyse werden vielfach Netze in das Wasser getaucht und bestimmt, bei welcher Tiefe das Netz unkenntlich wird. Daraus wird auf die Größe der Trübung geschlossen. Durch Verwendung besonders feiner Netze von besonderer Form wird das Verfahren geeignet gemacht für die entsprechende Untersuchung kleinerer Mengen von Gelatinelösungen usw.

R. E. Lg.

Windisch, W., u. W. Dietrich, **Ueber die Umsetzungen von primärem Kaliumphosphat mit wachsenden Mengen von Kalziumbikarbonat beim Kochen.** (Biochem. Zeitschr. 103, 142, 1920.)

Wenn die mit Eucupinbichlorhydrat durch Oberflächenspannung bestimmte Alkalität der hierbei erhaltenen Filtrate nicht die erwartete Höhe der Alkalität anzeigt, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die Niederschläge von unlöslichen Phosphaten lösliche alkalische Verbindungen aus der Flüssigkeit mitreißen.

R. E. Lg.

Windisch, W., u. W. Dietrich, **Titration mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator, IV.** (Biochem. Zeitschr. 106, 92, 1920.)

Möglichkeit eines Nachweises der amphoteren Natur von Würze und Bier, da deren Oberflächenspannung sowohl bei Zusatz von Eucupinbichlorhydrat (basischer Indikator), wie auch von Natriumundezylat (saurer Indikator) erheblich erniedrigt wird. R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Beutell, A., **Wachstumserscheinungen des Kupfers, Silbers und Goldes.** (Zentralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1919, 14.)

Beim Erhitzen von Ag_2S im Vakuum auf 350° tritt ein geringfügiger Zerfall in S-Dampf und Ag ein. Diese Ag-Spuren wandern durch das feste Ag_2S nach dem kühleren Ende und erscheinen dort als feine Härchen. Ähnlich ist es bei den anderen Formen des Moosilbers und Moosgoldes.

R. E. Lg.

Edge, A. B., **Kieselsinter von Lustleigh (Devon.).** (Miner. Mag. 19, 10, 1920.)

Kolloide SiO_2 hat dort Hämatit verkittet. Trotz ihres opalartigen Charakters enthält die SiO_2 bis zu 21 Proz. Wasser.

R. E. Lg.

Harder, H. C., **Eisenablagernde Bakterien und deren geologische Bedeutung.** (U. S. Geol. Survey, Prof. Papers 113, 1, 1920.)

Drei Arten sind zu unterscheiden: 1. Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Verbrauch der CO_2 des Eisenbikarbonats. Oder 2. der organischen Säuren von organischen Eisensalzen. 3. Die Fällung des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erfolgt als Nebenvorgang: unabhängig vom Lebensprozeß der Bakterien.

R. E. Lg.

Johnston, J., H. E. Merwin u. E. D. Williamson, **Die verschiedenen Formen von Kalziumkarbonat.** (Amer. Journ. of Science 41, 473, 1916.)

Neben Kalzit und Aragonit soll unter gewöhnlichen Verhältnissen nur ein neu beschriebenes $\mu = \text{CaCO}_3$ noch existieren. Vaterit, Ktypeit, Conchit, Lublinit und das sog. „amorphe“ CaCO_3 seien keine definierte Verbindungen.

R. E. Lg.

Kalb, G., **Herrscht Zufall oder Gesetz beim Festwachsen der Kristalle auf ihrer Unterlage?** (Centralbl. f. Mineral. 1920, 65.)

Sie wachsen meist mit solchen Stellen ihrer Oberfläche auf, die besonders große Oberflächenspannung (bezogen auf die Grenzfläche Kristall-Lösung) besitzen.

R. E. Lg.

Posnjak, E., u. H. E. Merwin, **Die hydratisierten Eisenoxyde.** (Amer. Journ. of Science 47, 311, 1919.)

Unter den Mineralien kommt nur das Monohydrat vor: Kristallisiert als Goethit und Lepidocrocit, in amorpher Form als Limonit. Letzteres enthält noch adsorbiertes oder Kapillarwasser. — Das gelbe und

die rotbraunen künstlichen Hydrate unterscheiden sich nach der vorliegenden Auffassung dadurch, daß bei ersterem wesentlich das Monohydrat vorliegt, während die braunen Formen „ihr Wasser entweder in einer gelösten oder adsorbierten Form oder in beiden“ enthalten. [Andere denken an einen verschiedenen Dispersitätsgrad.]

R. E. Lg.

Reis, O. M., **Ueber Blasenbildung in Gesteinen und über Achatbildung.** (Geognost. Jahreshfte 29, 1, 1917.)

Der bekannte Vergleich der Blasen in Lavagesteinen mit jenen in Mehlgebäcken.

Bei der außerordentlichen Schwerverständlichkeit der Reis'schen Ausdrucksweise sei die Hauptsache der Achattheorie aus der Zusammenfassung wörtlich wiedergegeben: „Die Achatfüllung besteht aus mehrfachen Arten der Kieselsäureausscheidung aus gemischt kolloider und zähflüssiger wirklicher Lösung unter thermalen Umständen. Die Einfüllung wächst im Maße der Ansaugung, welche verschiedene oder verschiedenwertige Absetzungen haben kann oder nicht; früher in dem Blaseninnern eingetroffenes Eisenoxydulsalz diffundiert (nicht von außen nach innen) in das dickflüssige Kieselsäuregemisch und bildet hier oxydiert den Liesegang'schen Lamellenabsatz als einen Teil der Achatstruktur, wenn auch nicht immer ihren wichtigsten Teil; zum Teil in Gegenbewegung wandert gelöste Kieselsäure an die innere Oberfläche und bildet hier Chalzedon je nach der vorhandenen Mischung“; usw.

R. E. Lg.

Simons, H., **Zur Kenntnis der oberhessischen Basalteisensteine.** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 27, 140, 1919.)

Ausgedehnte Anwendung der Diffusionstheorie, nicht allein zur Erklärung der vielfachen Bänderungen (rhythmische Fällungen) in dem zu Wascherz zersetzten Basalt, sondern auch zur Erklärung der wertvolleren Stückerzorkommen: Die Annahme einer Zuführung des Eisens auf offenen Bahnen ist nicht notwendig. „Es braucht durch nur kapillarweite Spalten (Absonderungsflächen, Verwitterungsrisse) bloß H_2O , CO_2 , O_2 in das Gestein eingedrungen zu sein, was dann zu einer exogenen Fällung von Eisen in Spalt, also zu einer Lateralsekretion führte. In der einmal gebildeten Eisenverbindung können die wirksamen Lösungen weit diffundieren und fernerhin dem Gestein Eisen entziehen.“ Wahrscheinlich bilden sich bei der Zersetzung des Basalts zunächst stets Gelerze, die erst allmählich in krypto-, dann phanokristallines Erz übergehen.

R. E. Lg.

Udden, J. A., u. H. P. Bybee, **Das Thrall-Oelfeld.** (Bull. of the Univ. of Texas 66, 1, 1916.)

Das Petroleum ist in diesem Gebiet (Texas) hauptsächlich enthalten in einem zersetzten Basalt. Dieser ist scheinbar dicht. (Er ist politurfähig.) Die Wasserprobe zeigt jedoch eine Porigkeit bis zu 35 Proz.

R. E. Lg.

Winchell, A. N., u. E. R. Miller, **Der Staubfall vom 9. März 1918.** (Amer. Journ. of Science 46, 599, 1918; 47, 133, 1919.)

Braunfärbung eines in Madison gefallenen Schnees. Es handelte sich um terrestrisches Material. Ein einziger Sturm kann eine Million Tonnen von Gesteinsmaterial tausend und mehr Meilen transportieren und zerstreuen.

R. E. Lg.

Whitehead, W. L., **Die chilenischen Nitratlagerstätten.** (Econ. Geol. 15, 187, 1920.)

U. a. hatte J. T. Singewald (Econ. Geol. 11, 103, 1916) die Hypothese vertreten, daß die Nitrate

sich hier dadurch konzentrierten, daß in dem porösen Boden ständig ein ganz schwach nitrathaltiges Grundwasser infolge der oberflächlichen Verdunstung kapillar hochsteige. Es handele sich also um eine Art von Effloreszenz. Whitehead läßt diese Hypothese nur für einige unbedeutende Vorkommen (z. B. Salar del Carmen) gelten. Die Höhe des kapillaren Anstiegs ist abhängig von der Porengröße. Maximal werden (bei Porzellan bei J. Johnston, Journ. of Geol. 22, 10, 1914) 8,10 m erreicht. Singewald würde aber meist mit ganz erheblich viel größeren Entfernungen rechnen müssen. Für die typischen Nitratlagerstätten käme also die Kapillartheorie gar nicht in Betracht. R. E. Lg.

Whitman, A. R., Diffusion bei der Entstehung der Gänge in Cobalt (Ontario). (Econ. Geol. 15, 136, 1920.)

Die lange Zeit verworfen gewesene Hypothese der Lateralsekretion konnte wieder aufkommen, sobald man mit geologischen Diffusionen rechnete. Sie wird hier herbeigezogen zur Erklärung der von W. L. Whitehead (ibid. 103—135) beschriebenen Spaltenfüllungen mit Sulfiden, Sulfarseniden, Arseniden des Ni und Co (und mit elementarem Ag) im Cobalt-Distrikt von Ontario.

Versteht man unter Metasomatose eine Verdrängung Molekül für Molekül, so ist das Wort aus dem Sprachschatz der Erzlagerstättenforscher zu streichen. (In der Geologie im allgemeinen wäre es nur sehr selten anzuwenden.) Whitman setzt dafür: Korn für Korn. R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Boas, F., Ueber die Abhängigkeit von Hefewachstum und Hefengärung von physikalisch-chemischen Erscheinungen. (Biochem. Zeitschr. 105, 193, 1920.)

An die unregelmäßigen Reihen erinnernde Optima und Minima beim Wechsel der Ammoniumsulfat-Konzentration (oder einer anderen N-Quelle) des Mediums. Es soll sich um auflockernde oder verdichtende Wirkungen auf die Plasmamembran handeln. Bei Auflockerung dringt der Zucker rascher ein und die Gärgeschwindigkeit steigt. R. E. Lg.

Bönninger, M., Die Permeabilität der roten Blutkörper für den Traubenzucker. (Biochem. Zeitschr. 103, 306, 1920.)

Dieselbe wird bewiesen durch die in isotonischer (5,2 Proz.) Traubenzuckerlösung (in vitro) auftretende Volumvergrößerung und Hämolyse. Menschenblut ist dafür empfindlicher als Blut von Meerschweinchen, Kaninchen, Hammel. Verschiedene Menschen erweisen sich als verschieden empfindlich. R. E. Lg.

Brinkmann, R., u. E. van Dam, Ueber die physiologische Verteilung des Zuckers auf Plasma und Körperchen. (Biochem. Zeitschr. 105, 93, 1920.)

Erst durch die Gerinnung des Plasmas werden die Erythrozyten (Frosch, Mensch) permeabel für Zucker. Vorher sind sie zuckerfrei. NaFl, Oxalat oder Hirudin verhindern nicht die allerersten Phasen der Gerinnung und das Permeabelwerden. Vielleicht ist die Permeabilitätsänderung die Ursache des Gerinnungsanfangs. R. E. Lg.

Gyemant, A., Beitrag zum Mechanismus der Pepsinwirkung. (Biochem. Zeitschr. 105, 155, 1920.)

R. Ringer (Koll.-Zeitschr. 19, 1916) hatte die anfangs von ihm, Christiansen und J. Traube

vertretene Quellungstheorie der Pepsinwirkung später verlassen. Sie wird auch hier widerlegt. R. E. Lg.

Harvey, E. N., Studien über Biolomiszenz. IV - XII. (Amer. Journ. of Physiol. 42, 318, 1917; Journ. of Biol. Chem. 31, 311, 1917; Journ. of Gen. Physiol. 1, 133, 269; 2, 133, 137, 1919; 2, 207, 1920.)

Neutrales Luciferase wird vollkommen adsorbiert von Knochenkohle, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 , SiO_2 , Talk, Kaolin; fast vollständig von Asbest, CaCO_3 , MgCO_3 ; wenig von Glaspulver, S, Gelatine, Agar, koagulierte Eiweiß. Neutrales Luciferin verhält sich diesen Adsorptionsmitteln gegenüber ähnlich. — Zu den Mitteln, welche Pyrogallol bei Gegenwart von H_2O_2 zum Leuchten bringen, gehört auch kolloides Silber und Platinmoor. R. E. Lg.

Jodlbauer, H., u. F. Haffner, Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide. I, II, III. (Pflüger's Arch. 179, 121, 134, 140, 1920.)

I. Lyse und Flockung durch Wärme erfahren bei Verschiebung der H-Konzentration gleichlaufende Aenderungen. Dem Resistenzmaximum der Blutkörperchen gegen Wärme entspricht ein relatives Stabilitätsmaximum der Blutkörperchenkolloide im Neutralpunkt. Der Wärmehämolyse liegt also sehr wahrscheinlich ein kolloidchemischer Vorgang zugrunde.

II. Die Wärmehämolyse wird (in Glykokollpufferlösungen) im Bereich von 11,5 bis 4,4 pH durch Ca^{++} gegenüber Na^{+} befördert, unterhalb 4,4 pH gehemmt. Auch die Wirkung von K^{+} gegenüber Na^{+} zeigt bei 4,4 pH eine Umkehrung. Die Umkehrung der Ionenwirkung liegt bei derselben H-Konzentration wie das Flockungsoptimum der Blutkörperchenkolloide auf der sauren Seite, dürfte also mit dem Ladungszustand der Zellkolloide zusammenhängen.

III. Das Resistenzmaximum der Blutkörperchen gegen Hypotonie liegt bei 9,5 pH, fällt also zusammen mit dem Flockungsoptimum des bei alkalischer Reaktion optimal flockenden Anteils der Zellkolloide. Für das Quellungsverhalten der Zelle als Ganzes ist also der Quellungszustand gewisser Zellkolloide von ausschlaggebender Bedeutung. R. E. Lg.

Lüers, H., Studien über die Reifung der Zerealien. (Biochem. Zeitschr. 104, 30, 1920.)

Während der Reifung steigen die enzymatischen Kräfte. Wahrscheinlich wirkt dabei der Sauerstoff wesentlich mit. Dabei ist es sehr wohl möglich, daß ein Reaktionsverlauf zustande kommt, der abwechselnd Maxima und Minima aufweist. Nach Wehsary (Arb. d. D. Landwirtschaftsges. 1918, Heft 294) kann Unkraut samen ein mehrfaches Aufwärts- und Abwärtssteigen der Keimfähigkeit aufweisen. Hofmeister wies einen periodischen Wachstumsfortschritt bei *Spirogyra princeps* nach. Möglicherweise ist die Erklärung von Wo. Ostwald (1908) durch Autokatakinese auch auf das Schwanken der Enzymwirksamkeit anwendbar. R. E. Lg.

Schleier, J., Der Energieverbrauch in der Blutbahn. (Pflüger's Arch. 173, 172, 1918.)

Die experimentell gemessenen Kräfte des Blutstroms standen im Widerspruch zu den von Fick angestellten Messungen des Gefälles in einem der Blutbahn nachgebildeten Schema von Glasröhren. Diese Differenz ist zu erklären durch Störungen der geradlinigen Strömung infolge von Wirbelbewegungen beim Fick'schen Versuch. Auch in den Bahnen des Tierkörpers ist der theoretisch berechnete Energieverbrauch mit dem experimentell bestimmten von gleicher

Größe. Die Annahme einer von den kleinen Arterien am Blutstrom zu leistenden Arbeit ist überflüssig. R. E. Lg.

Warburg, O., Ueber die Geschwindigkeit der photochemischen Kohlensäurezersetzung in lebenden Zellen. II. (Biochem. Zeitschr. 103, 188, 1920.)

Auch die hemmende Wirkung der Narkotika (Phenylurethan) auf die CO_2 -Assimilation durch die Pflanzenzelle beruht auf einer Veränderung von Grenzflächen. —

Die primäre Lichtreaktion ist eine Veränderung des Chlorophyllmoleküls, nicht der CO_2 . Als Akzeptor für die Sekundärreaktionen dient ein in der Zelle entstehendes CO_2 -Derivat. Besonders Versuche mit Blausäure zeigen, daß sowohl die Reaktionen, welche zur Bildung des Akzeptors führen, als auch die Reaktion des Akzeptors mit dem photochemischen Primärprodukt Reaktionen an Oberflächen sind. In ihrem Verlauf sind sie außerordentlich empfindlich gegenüber Änderungen des Oberflächenmilieus. R. E. Lg.

Weil, A., Die Quellung von Rinde und Leitungsbahnen des Großhirns als Funktion ihres chemischen Aufbaus. (Pflüger's Arch. 179, 21, 1920.)

Die von den Lipoiden nicht zu trennenden anorganischen Bestandteile sind keine Verunreinigungen, sondern Adsorptionsverbindungen. Gleiches muß man von der Beziehung der Proteine und Lipide zueinander im Nervensystem annehmen. — Die von Hofmeister, Pauli u. a. aufgestellten Formeln für die Quellungsgeschwindigkeit haben keine Gültigkeit. — Die Kombination von Proteinen und Lipoiden sind besonders geeignet zum Schutz gegen die Schädigungen durch den steten Wechsel des Quellungsgrades während des Lebens. Quellungsversuche bei verschiedenen Temperaturen lassen an ihnen einen anderen Verlauf erkennen als an den Komponenten. Die Leitungsbahnen sind wasserärmer, weil darin mehr wasserlösliche quellungshemmende Stoffe und mehr Lipide enthalten sind. R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Böttner, A., Zur Kollargoltherapie des chronischen Gelenkrheumatismus mit besonderer Berücksichtigung der Kollargolanaphylaxie. (Münch. med. Wochenschr. 67, 341, 1920.)

Neben der Allgemeinreaktion (Schüttelfrost, Temperaturanstieg) stellt sich nach intravenösen Kollargol-Injektionen noch eine besondere Reaktion (kribbelnde Schmerzen) in den erkrankten Gelenken ein. Diesem Stadium der Verschlimmerung folgt ein Stadium der Besserung. Die Herdreaktion soll man zu steigern versuchen. Das ist möglich, wenn man weitere Injektionen im anaphylaktischen Intervall macht. Kollargol hat nämlich eine, wenn auch geringe, anaphylaktische Wirkung. [Durch das Ag oder durch das Schutzkolloid? Ref.] R. E. Lg.

Doerr, R., Zur Oligodynamie des Silbers. (Biochem. Zeitschr. 106, 110, 1920.)

Vermutung, daß Ag_2O der Träger des durch Silberkontakt bakterizid gewordenen Wassers sei. R. E. Lg.

Frey, E., Das Gesetz der Abwanderung intravenös injizierten Stoffes aus dem Blute und seine Verteilung auf Blut und Gewebe. (Pflüger's Arch. 177, 110, 1919.)

Die Tierversuche mit Na_2HPO_4 , NaNO_3 , NaBr , NaJ , Na_2SO_4 , NaCl sprechen ebenso wie die Versuche von Gottlieb mit Digitalisstoffen (Arch. f.

exp. Path. 82, 1, 1917) für eine Verteilung allein durch Diffusion. Spezifische Sekretionsprozesse der Zellen braucht man hier nicht anzunehmen. R. E. Lg.

Herxheimer, K., u. K. Altmann, Ueber Liquor carbonis detergens. (Berl. klin. Wochenschr. 1919, 1162.)

Es gelang, darin die Quillajatinktur zu ersetzen durch die ebenfalls saponinhaltigen Auszüge aus Kastanien und anderen einheimischen vegetabilischen Produkten. R. E. Lg.

Knaffl-Lenz, E., Beitrag zur Theorie der Narkose. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 84, 66, 1918.)

Flüchtige wasserlösliche Narkotika werden auch von reinen (lipoidfreien) Gelatinegallerten aufgenommen und bringen dieselben zur Entquellung. Der wasserlösliche Petroläther wird nicht aufgenommen und hat daher auch keine entquellende Wirkung. Die Narkotika wirken daher nicht, wie J. Traube behauptet, quellungsfördernd, sondern im Gegenteil entquellend. R. E. Lg.

Knaffl-Lenz, E., Zur Narkosetheorie. [Entgegnung an H. Winterstein u. J. Traube.] (Biochem. Zeitschr. 105, 88, 1920.)

Nach Traube verzögert Zusatz von Narkotizis zu Gelatinesolen deren Gelbildung. Deshalb hält er an der quellungsfördernden Wirkung fest. Aber diese ist damit nicht bewiesen. — „Eine reversible Permeabilitätsverminderung der Zelle durch Narkotika, sei es durch Quellung oder durch Adsorption der Narkotika an die Zellkolloide bedingt, muß den Austausch der Reaktionsprodukte der Zelle verlangsamen oder hemmen. Die reversiblen chemischen Prozesse in der Zelle müssen nach dem Massenwirkungsgesetz zum Stillstand kommen und damit die Lebenstätigkeit der Zelle vorübergehend abschwächen oder aufheben, was zur Narkose führt. Die initiale Erregung bei der Narkose würde dem Entquellungsprozeß selbst: der erhöhten Flüssigkeitsbewegung entsprechen.“

Landsteiner, R., Spezifische Serumreaktionen mit einfach zusammengesetzten Substanzen von bekannter Konstitution (organischen Säuren). (Biochem. Zeitschr. 104, 280, 1920.)

Die kolloide Beschaffenheit der Antigene ist nicht notwendig für die spezifischen Beziehungen zum Immuneserum, wohl aber für die serologischen Fällungsreaktionen. R. E. Lg.

Leschke, E., u. M. Berliner, Ueber die bakterientötende Wirkung von Silberpräparaten. (Berl. klin. Wochenschr. 1920, Nr. 30.)

Höher disperse Silberkolloide wirken stärker bakterizid und entwicklungshemmend als geringer disperse. Silberfarbstoffverbindungen wirken noch stärker. E. R. Lg.

Lipschitz, W., Die osmotischen Veränderungen des Blutes nach Infusion hypertonischer Traubenzuckerlösung. (Arch. f. exp. Path. 85, 359, 1920.)

Intravenöse Infusion von 25prozentiger Dextrose in Ringerlösung bringt im Katzenblut zahlreiche Erythrozyten zur Schrumpfung, während der Blutbefund beim Kaninchen normal bleibt. Also Vorsicht vor Verallgemeinerungen! R. E. Lg.

Mandelbaum, M., Beitrag zum Wesen der Sachs-Georgi'schen Reaktion. (Münch. med. Wochenschrift 67, 962, 1920.)

Es besteht absolut keine Parallelität in bezug auf das Verhalten der Globulinlösungen bei der Sachs-Georgi'schen und der Wassermann'schen Reaktion.

Plotz, W., Vergleichende Untersuchungen über die hämolytische Wirkung einiger Chlor-derivate des Methans, Aethans und Aethylens. (Biochem. Zeitschr. 103, 243, 1920.)

Anstieg mit steigendem Molekulargewicht und der Vermehrung der Cl-Atome. Keine Beziehung zum Traube'schen Haftdruck (stalagmometrische Versuche). R. E. Lg.

Praetorius, G., Pyelographie mit kolloidem Jodsilber („Pyelon“). (Zeitschr. f. Urologie 1919, 159.)

Vor der Verwendung des Kollargols bei der Pyelographie (vgl. Th. Fahr, Koll.-Zeitschr. 21, 35, 1916) muß dringend gewarnt werden. Bis 1917 sind zwölf Todesfälle danach in der Literatur beschrieben worden. Das mit dem Nierenkatheter in die Niere eingeführte kolloide Jodsilber hat sich dagegen als unschädlich erwiesen. Bezüglich der Kontrastwirkung bei Röntgen-aufnahmen steht es dem Kollargol nicht nach.

R. E. Lg.

Runge, W., Ueber die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen bei Gesunden und Geisteskranken. (Münch. med. Wochenschr. 67, 953, 1920.)

Beschleunigung derselben bei Paralyse, Tabes, Lues cerebri, Arteriosklerose, Entzündungsvorgängen im Gehirn und anderen Körperregionen, sowie in einem erheblichen Prozentsatz von Fällen der Dementia-præcox-Gruppe. Die Ergebnisse deckten sich nicht immer mit denjenigen von Plaut. Jedoch waren auch die Versuchsanordnungen nicht genau die gleichen.

R. E. Lg.

Schmerz, H., u. F. Wischo, Untersuchungen über die blutgerinnungsbefördernde Wirkung der Gelatine bzw. der Kalziumsalze. (Mitt. a. d. Grenzgeb. d. Med. u. Chir. 30, 90, 1917.)

Die tatsächlich vorhandene Wirkung ist nicht dem Glutin, sondern ausschließlich dem darin enthaltenen Ca zuzuschreiben. Intravenöse Injektionen von milch-saurem Ca befördern die Blutgerinnung stark und werden in ziemlich hoher Gabe vertragen. R. E. Lg.

Straub, Die Wirkung der Digitaliskörper auf die Ionendurchlässigkeit der Zellkolloide. (Münch. med. Wochenschr. 67, 674, 1920.)

Die vorwiegende Wirkung der Digitaliskörper auf das Herz muß erklärt werden durch eine besonders starke Adsorption von der Herzoberfläche. R. E. Lg.

Traugott, K., Ueber den Einfluß der ultravioletten Strahlung auf das Blut. (Münch. med. Wochenschr. 67, 344, 1920.)

Nach ultravioletter Bestrahlung des lebenden Organismus gerinnt das dem Körper entnommene Blut rascher. Die Blutplättchenzahl ist vermehrt.

R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Robie, E. H., Verwendung von Naphthylamin und Xylidin bei der Flotation. (Engin. a. Min. Journ. 108, 730, 1919.)

Beide Stoffe ließen sich bei der Erzaufbereitung verwenden.

R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Bleiningger, A. V., Keramische Prozesse in Verbindung mit kolloidchemischen Erscheinungen. (Journ. Ind. a. Engin. Chem. 12, 436, 1920.)

Diese kurze gute Zusammenstellung der Eigenschaften der Tonsuspensionen, ihrer Ausflockung, der Plastizität des Tons, seiner Schrumpfung beim Eintrocknen und des allmählichen Verlustes der kolloiden Beschaffenheit beim Brennen — alles dieses zeigt, daß man schon ein ganzes Buch diesen wichtigen Gegenständen widmen könnte.

R. E. Lg.

Perrott, G. St. J., u. R. Thiessen, Kohlen-schwarz. Seine Eigenschaften und Anwendungen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 324, 1920.)

Trotz der Ausbeute von nur wenigen Prozent ist die unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffgasen vorläufig noch die beste Methode; d. h. diejenige, welche den hohen Dispersitätsgrad für Tusche, Lithographiefarben usw. liefert. Thermische Zersetzung der Gase bei Abwesenheit von O_2 wird vielleicht einmal ansiebigere Verfahren geben. — Bei der Herstellung von mikroskopischen und ultramikroskopischen Präparaten zur Beurteilung des Dispersitäts-grades ist zu achten auf die Neigung der Teilchen zum Zusammenlagern während des Aufbewahrens.

R. E. Lg.

Schwarz, R., Ammoniumsilikat. I, II, III. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 2358, 1918; 52, 601, 1919; 53, 1, 1920.)

I. Struckmann hielt 1855 das mit $(NH_4)_2CO_3$ aus Wasserglas koagulierte SiO_2 -Sol, welches etwas NH_4OH adsorbiert hatte, für Ammoniumsilikat. J. Liebig wies bald den Irrtum nach. Auch bei den Untersuchungen von Jordis (1902) blieb die Existenzfrage noch unentschieden. — Kieselsäurehydrat (kaum dagegen feinst gemahlener Quarz) löst sich etwas in NH_4OH . Möglicherweise handelt es sich nur um eine peptisierende Wirkung des NH_4OH . Leitfähigkeitsmessungen sprechen dagegen für die Salzbildung.

II. Jedoch scheinen sich beide Vorgänge zu kombinieren, „derart, daß die bei der starken hydrolytischen Spaltung in reichlicher Menge aus dem Ammoniumsalz gebildete SiO_2 aus dem molekularen Zustand allmählich in den kolloiden, hochmolekularen Zustand übergeht“.

Die Reaktion zwischen NH_4OH und Silicó-ameisensäureanhydrid verläuft jedoch völlig quantitativ. Auch hier erfolgt aber bald ein Uebergang der SiO_2 in die kolloide Form.

III. (Mit R. Souard.) Die Löslichkeit in NH_4OH ist stark abhängig vom Wassergehalt der SiO_2 . Sinkt er unter einen gewissen Grad, so entsteht eine höher polymerisierte SiO_2 . Das steht in Uebereinstimmung mit Mylius und Groschuff (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 116, 1906), die mit Hilfe der Eiweißfällung eine aus wasserhaltigen Silikaten entstehende niedrig molekulare $\alpha = SiO_2$ und eine aus wasserfreien Silikaten stammende, hochmolekulare, Eiweiß koagulierende β - SiO_2 erkannten. R. E. Lg.

Schwarzbach, O., Zur Herstellung von Perlmutterglas. (Sprechsaal 53, 251, 1920.)

Das beste, nicht ausbrennende Trübungsmittel ist Knochenmehl oder Kryolith, dem man noch etwas Zinkweiß zufügen kann. Zu beachten ist, daß Opalgläser, die durch Fluoride getrübt wurden, bei öfterem Anwärmen an Farbintensität verlieren. R. E. Lg.

d) Photographie.

Albert, C., Der Karbro-Druckprozeß. (Phot. Korresp. 57, 123, 1920.)

Der von H. F. Farmer angegebene Prozeß ist fast identisch mit dem Ozobromverfahren von Th. Manly: Ein fertig entwickelter Bromsilberdruck wird

mit einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$, KBr, Kaliumferri-
zyanid, Chromalaun, Kaliumbisulfat gebleicht, 15 Mi-
nuten auf ein pigmenthaltiges Gelatinepapier gepreßt,
wodurch dessen teilweise Gerbung erfolgt, und
letzteres dann nach der Uebertragung auf ein anderes
Papier mit warmem Wasser entwickelt. [Eine Aus-
nutzung der Diffusion in Gallerten. Ref.] R. E. Lg.

Lüpö-Cramer. **Farbenempfindlichkeit und
Entwicklungsart.** (Phot. Rundsch. 57, 129, 1920.)

Je feiner das Bromsilberkorn einer Platte ist,
desto mehr Farbstoff wird (durch Adsorption) auf-
genommen. Eigentlich ist das Korn bei den Bade-
platten nur an seiner Oberfläche sensibilisiert. Ent-
wickelt man mit naszierenden Silber nur die Ober-
fläche des Korns, so äußert sich eine stärkere Farben-
empfindlichkeit als bei der (chemischen) Durchent-
wicklung des Korns. Die erstgenannte physikalische
Entwicklung erfordert allerdings eine zehnfach längere
Belichtung. [Daraus würde sich ergeben, daß das
einzelne Ag Br-Korn dem Licht und Entwickler gegen-
über sich nicht als ein Individuum verhalten würde.
Auch Weigert's Versuche mit polarisiertem Licht
machen dies unwahrscheinlich. Ref.] R. E. Lg.

f) Gerberei.

Gerngroß, O., **Die Färbungen tierischer
Haut durch o-Vanillin und o-Protocatechualdehyd
und die Aldehydgerbung.** (Zeitschr. f. angew. Chem.
33, 136, 1920.)

Es wird zugegeben, daß die Frage immer noch
nicht einwandfrei beantwortet sei, ob das Leder eine
chemische oder eine Adsorptionsverbindung zwischen
dem Kollagen und dem Gerbematerial sei. Die ex-
tremen kolloidchemischen Ansichten von W. Moeller
(Collegium 1919, 270) erwiesen sich jedoch bei einer
Nachprüfung (Gerngroß, Collegium 1920, 2) als
unhaltbar. Und auch das im Titel genannte beweist
eine entsprechende chemische Reaktionsfähigkeit der
tierischen Haut. — Das Verhältnis zwischen Gleich-
gewichtskonzentration bei der Einwirkung wässriger
alkoholischer Lösungen der Phenolaldehyde auf Haut
entspricht nur in den niedrigsten Konzentrations-
gebieten der Freundlich'schen Adsorptionsgleich-
ung. Aber auch bei Anwendung dieser großen
Verdünnungen zeigt die auftretende Färbung der Haut
trotz der Adsorptionsisotherme eine chemische Reak-
tion an. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebmittel.

Butterman, S., **Der Einfluß der Herstellungs-
methode auf die Verwendbarkeit des Kaseins bei
der Klebmittelherstellung.** (Journ. Ind. Engin. Chem.
12, 141, 1920.)

Es wird nachgewiesen, daß für die Herstellung
von wasserfestem Leim die Art des Aschengehalts
im Kasein von ausschlaggebender Bedeutung ist.
R. E. Lg.

Mabboux u. Camell, **Wasserlösliche Pro-
dukte aus löslicher Stärke und Formaldehyd.**
(Appretur-Ztg. 17, 52, 1920.)

Die Stärke wird nach D. R. P. 320 228 erst mit
Alkalihypochloriten behandelt, dann mit Formal-
dehyd gekocht. Sie erhält so die Eigenschaften des
natürlichen Gummi. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Das Problem des Todes. Von Carl Ludwig
Schleich. (Berlin 1920, Ernst Rowohlt Verlag.) 49 S.
M. 6,50.

Ich erwartete wenigstens eine Andeutung der
kolloidchemischen Probleme des Alterns der anorga-
nischen und der Zellkolloide. Aber ich fand nichts
davon in diesem mehr belletristisch geschriebenen
Buch. Sein Leitgedanke ist eine Erweiterung der
Weissmann'schen Vorstellung von der Unsterblich-
keit der Einzeller: Auch die organisierten Nuklein-
substanzen (Chromosome) der höheren Lebewesen
sollen unsterblich (nicht durch Verwesung, Verdauung,
sondern höchstens durch Verbrennung zerstörbar) sein.
Die Nukleine, welche der Mensch mit der Nahrung
aufnahm, sollen so nachwirken: „Er lernte von den
Fischnukleinen das Unterseebot bauen, von den
Vogelzellen die Lust, im Luftmeer zu fahren.“ —
Dificile est, satyram non scribere. R. E. Lg.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten
Daten die Patentschriftausgabe an.)

Verfahren zum Leimen von Papier im Holländer.
Nr. 316617. Georg Muth, Nürnberg. 23. 4. 1919 (27. 11.
1919). Zusatz zum Patent Nr. 301926. — Nach dem
Hauptpatent werden Inden- und Kumaronharze oder
ähnliche Verbindungen in fertiggebildeten Harz- oder
Fettseifen emulgiert. Nach vorliegender Erfindung
werden solche Teerharze vorher mit Albuminen, Ka-
seinen, Leimen oder ähnlichen Kolloiden emulgiert
und diese Emulsionen dann in Harz- oder Fettseifen
gelöst. Man stellt sich zunächst eine normale Harz-
oder Fettseife her und trägt unter Rühren die mit den
obengenannten Stoffen emulgierten Kumaron- und
Indenharze unter Erwärmen bis zur Sättigung ein.

Notizen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der
Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten
enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- R. Wintgen u. K. Krüger: Ueber das Gleichgewicht Gelatine-
Salzsäure.
- Lüpö-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, LI, LII.
- A. Steigmann: Ueber ein neues photographisches Entsilberungs-
verfahren.
- Zur Kenntnis der chemischen und physikalischen Entwicklung.
- Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfats mit Hydro-
sulfat bei Thiosulfatüberschuß (I. Teil).
- G. Schwarz: Studien über das Gel der Kieselsäure.
- R. Wiegner, J. Magasanik und A. J. Virtanen: Ueber Ad-
sorptionsverstärkung.
- A. Gyemant: Elektroosmose und Ionenadsorption.
- Th. Iredale: Elastischer Schwefel.
- R. Auerbach: Ueber Koagulation und Dissolution.
- Wo. Pauli: Der allgemeine Bauplan der Kolloide.
- W. Moeller: Die Adsorption des Formaldehydes durch Tierkohle.
- E. Knäffl-Lenz: Beitrag zur Kenntnis der Goldsole.
- G. M. de Toni: Ueber kolloides Kalziumphosphat.
- A. Gutbier u. P. Beckmann: Studien über Schutzkolloide, IX.
- W. Kraus: Weitere Untersuchungen über das Bechhold'sche Ka-
pillarphänomen.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- K. Knoevenagel: Ueber die Natur der Quellungsvorgänge.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

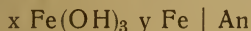
Preis für den Band M. 50.—

Der allgemeine Bauplan der Kolloide.¹⁾

Von Wolfgang Pauli (Wien).

(Eingegangen am 24. November 1920.)

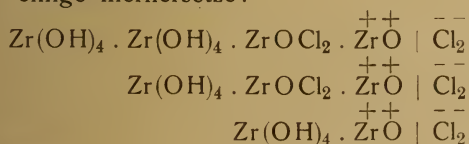
Eine sorgfältige physikalisch-chemische Analyse des Eisenoxysols insbesondere mittelst potentiometrischer Ionenmessungen hatte ergeben, daß es sich in der Hauptsache als ein Komplexsalz von der Zusammensetzung



auffassen läßt, worin An das Anion jenes Ferrisalzes darstellt, aus welchem das Sol gewonnen worden ist. Aus diesem Aufbau läßt sich ohne besondere Annahmen und ohne Einführung des Adsorptionsbegriffes das Verhalten des Eisenoxysols in den Hauptzügen verständlich machen.

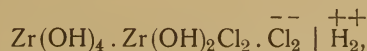
Es ist nun im Laufe der letzten Jahre mir und meinen Mitarbeitern Frau Dr. Mona Adolf und Johann Matula gelungen, die Versuche auf eine Reihe von Oxysalzen und Solen polyvalenter Metalle auszudehnen und zu einer allgemeinen Auffassung der Kolloide zu gelangen, welche diese inniger, als es bisher möglich war, der Chemie anschließt.

Man kann, um ein Beispiel herauszugreifen, mittelst elektrometrischer H- und Cl-Ionenbestimmung, sowie durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, des Gefrierpunktes und der elektrischen Ueberführung im Zirkonoxychlorid (ZrOCl_2) eine ganze Reihe von ionisierenden Komplexmolekülen nachweisen, von denen ich nur einige hierhersetze:



¹⁾ Ueber Einladung der Faraday society und Physical society in London eingesendeter Beitrag zur „General discussion on colloids“ am 25. Oktober 1920.

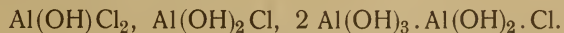
Es kommen aber neben positiven auch negative Gruppen komplexer Zirkonsäuren vor, wie



die sich mit den obigen positiven Komplexen kombinieren lassen.

Das übliche Aluminiumoxysol erweist sich hauptsächlich bei Herstellung aus der essigsäuren Tonerde als ein weitgehend hydrolytisch zerfallenes Aluminiummonoazetat $\text{Al(OH)}_2 \text{CH}_3 \text{COO}$, in welchem die Komplexionen $3 \text{ Al(OH)}_3 \cdot \overset{+}{\text{Al(OH)}}_2 | \overset{-}{\text{CH}_3 \text{COO}}$ zu Kolloidteilchen zusammengetreten sind.

Wir haben ferner aus AlCl_3 die folgenden Uebergänge zum kolloiden Aluminiumoxysol herstellen können



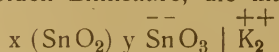
Ueberall ist die Neigung der unlöslichen Metallhydroxyde zu erkennen, durch Anlagerung eines ionogenen Moleküls sich in geladene Teilchen zu verwandeln, deren Zusammentritt den Kolloidkomplex bildet.

Es konnte weiter die interessante Feststellung gemacht werden, daß die Aluminiumoxysalze mit steigendem Al(OH)_3 -Gehalt zur Bildung von negativen Aluminatkomplexen neben den positiven Komplexen neigen. Diese Neigung wächst mit fortschreitender Verdünnung, so daß gewisse Aluminiumoxydsol an der Grenze der positiven und negativen Kolloide stehen. Das Vorkommen negativer neben den positiven Kolloidkomplexen scheint überhaupt eine allgemeine Erscheinung in Metalloxydsolen zu sein. Wir haben es mit Sicherheit beim Zirkonoxysol nachgewiesen und selbst im

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

verdünnten Eisenoxydsol sehr wahrscheinlich machen können. So wird ein steter Uebergang zu den negativen Oxydsolen hergestellt.

Auch die negativen Oxyde bilden die Kolloidteilchen nach dem gleichen Typus wie die positiven Oxyde. So wird die Zinnsäure, wie schon Zsigmondy annahm, durch Alkali vermittelt hinzutretender Stannationen peptisiert an der kolloiden Zinnsäure, die man



analog dem Eisenoxydsol schreiben kann.

Die Edelmetallsole, z. B. das viel studierte kolloide Gold, werden heute als kleinste Partikeln reinen Goldes aufgefaßt, welche durch Aussenden von Goldionen in die Lösung ihre Ladung erhalten. Diese Auffassung schafft schon bei der Beantwortung ganz elementarer Fragen Schwierigkeiten. Warum legen sich die Teilchen nicht weiter zusammen bis sie ausfallen? Wieso kommt es zur Ausfällung des kolloiden Goldes durch Dialyse, da es doch nach dem obigen Mechanismus seine Ladung dabei nicht verlieren könnte? Wieso ist es möglich, die Ausflockung von kolloidem Gold durch Dialyse mittelst eines geringen Zusatzes von Ammoniak zum Außenwasser zu verhindern, wie dies auch bei negativen Oxydsolen durch Alkali, bei positiven durch Spuren Säure möglich ist? Warum ist ohne Alkalizusatz in reinsten Gefäßen, z. B. aus Platin, die Herstellung von Edelmetallsolen durch elektrische Zerstäubung nicht ausführbar? Warum ist das kolloide Gold nicht zu amalgamieren? Warum vermag nach Nordlund auch die weitestgehende mechanische Zerstäubung von reinem Quecksilber nicht zur Solbildung zu führen?

Alle diese und noch andere Fragen lassen sich ungezwungen befriedigend beantworten, wenn wir das kolloide Gold nicht aus reinen Metallpartikeln, sondern aus kolloiden Komplexionen aufgebaut denken, in denen die Metallteilchen durch ein negatives Ion ihre Ladung empfangen. Welches ist nun das ionogene Molekül, das diese negativen Ionen beistellt?

Wir gehen am besten auf die Herstellung des kolloiden Goldes etwa nach Zsigmondy zurück, um diese Frage zu beantworten. Naoumoff hat gezeigt, daß dabei das AuCl_4H zunächst mit dem anwesenden K_2CO_3 unter Bildung des Kaliumaurates $\text{K}_2\text{O}_2\text{Au}$ reagiert, das wir als Salz der Goldsäure $\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_2\text{OH}$ ansehen können. Wir haben uns in der Tat überzeugt, daß das reine Kaliaurat z. B. durch Tannin, Zucker, Formaldehyd unmittelbar in

das rote kolloide Gold übergeführt werden kann, ja mit der Zeit ohne jeden Zusatz zum Teile in kolloides Gold übergeht. Die Reduktion müßte von der Auri- über die Auroverbindung zum reinen Gold erfolgen. Es wird also auf diesem Wege neben metallischem Gold ein Mischaurat des drei- und einwertigen Goldes entstehen, dem wir nach allen Erfahrungen die prächtig rote Farbe zuschreiben dürfen. Eine solche Mischverbindung ist schon vor langer Zeit hergestellt worden. Sie stammt von keinem Geringeren als Berzelius. Berzelius fand bei der Analyse des Cassius'schen Goldpurpurs, daß in diesem das Gold als Au_2O_2 enthalten sei, welches er als Goldoxyduloxyd auffaßte. Die Mischung von $\text{Au}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $\text{Au}^{\text{I}}_2\text{O}$ gibt in der Tat 2 (Au_2O_2). Dabei ist, wie wir analog bei verschiedenen Kolloiden und Oxydsalzen fanden, Autokomplexbildung möglich, welche hier zu einem negativen Auratkomplex mit Au^{III} und der Koordinationszahl 4 und einem äußeren Auroion führt.

Wir möchten derartige oder analoge Auratmischformen als Porphyratkomplexe bezeichnen und dem kolloiden Gold ganz konform der negativen Zinnsäure einen Aufbau aus einer Reihe Goldteilchen mit anhängenden Goldporphyrationen, z. B. eines Kaliumporphyrates, zuschreiben.

In dieser Betrachtungsweise verschwindet der Gegensatz von Berzelius' streng chemischer und Zsigmondy's kolloidchemischer Auffassung des Cassius'schen Goldpurpurs vollständig. Berzelius hat seinen Purpur direkt aus Gold- und Zinnsalz hergestellt, Zsigmondy konnte seinen Purpur aus kolloidem Gold und kolloider Zinnsäure aufbauen. Im zweiten Falle werden jedoch wechselnde Mengen von Gold und Zinnsäure zur Analyse kommen, während sich im ersten Falle stöchiometrische Verhältnisse ergeben haben.

Trotzdem das Studium vieler Einzelheiten bei den Edelmetallsolen noch aussteht, möchten wir doch darauf hinweisen, daß sich auf dem Boden der neuen Anschauungen nicht nur die oben gestellten Fragen leicht beantworten lassen, sondern auch die Farbe des kolloiden Goldes als Absorptionsfarbe, der Umschlag als Uebergang der Goldteilchen mit dem indigoblauen bis dunkelvioletten Goldoxydul bzw. Oxyd verständlich wird, der erst beim Wegreiben den Goldglanz hervortreten läßt.

Wir können also allgemein sagen, daß in den angeführten Fällen bei der Kolloidentstehung die Aggregation der unlöslichen Neutralteilchen

nicht bis zur Ausbildung eines Niederschlages erfolgt, sondern schon bei niederer Teilchengröße durch das Hinzutreten eines ionogenen Moleküls die Bildung eines stabilen ionisierten Komplexes stattfindet. Dabei scheint eine gewisse Verwandtschaft der Moleküle wesentlich, welche in unseren Fällen auf der Identität des metallischen Zentralatoms beruht.

In analoger Weise kommt es zur Bildung kolloider Alkali- und Erdalkalisalze in Medien, deren Dielektrizitätskonstante tief unter der des Wassers liegt. Hier findet einerseits Assoziation der Neutralteile statt (P. Walden), während der geringe Rest ionisierender Moleküle die Aufladung besorgt. Auch bei den organischen Kolloiden liegen die Dinge ähnlich. Beim Eiweiß sind es die chemisch miteinander verknüpften Aminosäuren, welche eine Kette von

Neutralteilen darstellen, die von einer oder wenigen ionisierenden Aminosäuren ihre Ladung empfängt. Bei der Stärke liegt eine Kette von Amylosen vor, während das aufladende Ion wahrscheinlich von der Amylophosphorsäure (M. Samec) her stammt. Analog darf bei gewissen Harzen im Harzsäureion, bei Seifen im Fettsäureion, wie dies auch Mac Bain vermutet, der aufladende Anteil des kolloiden Komplexes erblickt werden.

Die vorgebrachte Auffassung hat, wie wir hoffen möchten, den Vorzug, die Kolloidchemie zu einer strafferen Einheit zu führen und sie fester zwischen moderner Kristallphysik einerseits und der Chemie der Komplexsalze andererseits einzufügen.

*Laboratorium für physikalisch-chemische
Biologie der Universität Wien.*

Ueber Adsorptionsverstärkung.

Von G. Wiegner, J. Magasanik und A. J. Virtanen. Berichterstatte: G. Wiegner, Zürich.

(Aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich.)

(Eingegangen am 6. November 1920.)

1. Einleitung.

Die Adsorption zweier gelöster Stoffe im Gemisch vor allem durch Kohlepulver ist schon oft studiert worden. H. Freundlich faßt in der Kapillarchemie¹⁾ das bis 1909 darüber Bekannte zusammen, die spätere Literatur ist in den Lehrbüchern von Wo. Ostwald, R. Zsigmondy usw. zusammengestellt. Man untersuchte meistens Gemische, entweder von zwei Nichteлектроlyten, wie z. B. von zwei organischen Säuren, oder von zwei Elektrolyten, z. B. Neutralsalzen, in ihrer Adsorption durch Kohle. Die Adsorption findet dann nach M. Masius²⁾, B. Schulz³⁾, L. Michaelis und P. Rona⁴⁾ so statt, daß gegenseitige Verdrängung von der Oberfläche der Kohle beobachtet wird; jeder Stoff wird nach der Adsorptionsgleichung adsorbiert; aber die Adsorption des einzelnen Stoffes im Gemisch ist schwächer als ohne Beimischung des anderen. Das gilt nach P. Rona und L. Michaelis⁵⁾ auch für die Adsorption von Gemischen zweier Kationen, resp. Anionen. Das stärker adsorbierbare Ion verdrängt das schwächer adsorbierbare.

Allerdings werden in einer der letzten Arbeiten [Biochem. Zeitschr. 94, 255 (1919)] bereits Fälle beschrieben, wo die Adsorbierbarkeit eines schlecht adsorbierbaren Kations durch ein gut adsorbierbares erhöht wird. Diese Fälle werden von den beiden Autoren später noch genauer abgehandelt⁶⁾. Erhöhungen der Adsorption fanden bei verschiedenen adsorbierbaren Aminosäuren und Dipeptiden auch E. Abderhalden und A. Fodor⁷⁾. Bereits in seiner grundlegenden Arbeit: „Ueber die Adsorption in Lösungen“ diskutiert H. Freundlich⁸⁾ die Adsorption zweier Stoffe im Gemisch, wobei angenommen wird, daß der eine Stoff die Oberflächenspannung fest-flüssig erniedrigen soll (Nichteлектроlyt), der andere (ein Neutralsalz) die gleiche Spannung erhöht. H. Freundlich führt folgende Betrachtung durch: „Man kann ja den Stoff mit der kleineren Oberflächenspannung fest-flüssig als den adsorbierbaren, den anderen als den vor allem die Eigenschaften des Lösungsmittels verändernden ansehen. Erhöht der zweite Stoff die Spannung fest-flüssig oder läßt sie ungeändert, wie es die

¹⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, 163 ff.

²⁾ M. Masius, Diss. (Leipzig 1909).

³⁾ B. Schulz, Diss. (Königsberg 1908).

⁴⁾ L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 15, 196—216 (1909).

⁵⁾ P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. 94, 240—260; spez. 255 (1919).

⁶⁾ P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. 97, 85—96 (1919).

⁷⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, Fermentforschung 2, 74 (1917).

⁸⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 385—470; spez. 442 (1906/07).

meisten Neutralsalze im Wasser tun, so ist die oben angewandte Betrachtungsweise ohne Einschränkung berechtigt, und wir können schließen, daß der erste Stoff stärker⁹⁾ oder ebenso stark adsorbiert wird wie im reinen Lösungsmittel“. Es wird hier also gleich bei Grundlegung des Zusammenhangs zwischen Oberflächenspannung und Adsorption vorausgesagt, daß ein Stoff, der die Oberflächenspannung erniedrigt, stärker adsorbiert werden kann, wenn man Neutralsalz zusetzt. Es wird auch ein Versuch durchgeführt [Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 417 (1906/07)]. Benzoessäure wird durch Blutkohle bei Gegenwart von 10 Proz. Na_2SO_4 ebenso stark adsorbiert wie ohne Glaubersalz. Eine Verstärkung der Adsorption der Benzoessäure durch Salzzusatz wird nicht beobachtet. Adsorptionsverstärkungen von gelösten Farbstoffen durch Salz sind der Technik bekannt, und schon H. Freundlich weist im Zusammenhang mit seinen Betrachtungen darauf hin; allerdings sind hier, wo es sich oft um kolloide Farbstoffe handelt, viele Komplikationen z. B. durch Dispersitätsänderung des Farbstoffes möglich. W. Biltz¹⁰⁾ hatte bereits 1905 diese Erscheinung an Molybdänblau, das durch Seide adsorbiert wurde, und an Benzopurpurin in Berührung mit Baumwolle quantitativ studiert. Durch Zusatz von 10 Proz. Na_2SO_4 und 0,066 bis 0,1 Proz. NaCl wurde die Farbstoffaufnahme gesteigert. Man denkt hierbei wohl meist an eine Dispersitätsänderung des Farbstoffes durch den Elektrolyten.

Den Fall, daß Elektrolyt und Nichtelektrolyt gleichzeitig aus einer Lösung zur Adsorption kommen, hat L. Michaelis mit seinen Mitarbeitern am eingehendsten geprüft. In ihren Arbeiten: „Ueber die Adsorption der Neutralsalze“¹¹⁾ kamen sie zuerst zum Resultate, daß in Gemischen nur Nichtelektrolyte oder nur Elektrolyte sich gegenseitig verdrängen können. Die Ursachen der Adsorption seien bei Nichtelektrolyten und Elektrolyten durchaus verschiedene; die Nichtelektrolyte gehorchen dem Gibbs'schen Theorem, die Elektrolyte verdanken ihre Adsorption elektrischen Ursachen. Darnach sollten sich zunächst Elektrolyt und Nichtelektrolyt im Gleichgewicht nicht merkbar beeinflussen. Diese Anschauungen werden

später etwas modifiziert¹²⁾. Die Autoren fassen ihre Ansicht jetzt so zusammen¹³⁾: „Nichtelektrolyte und Elektrolyte verdrängen sich gegenseitig; aber in viel geringerem Grade, als es bei der Verdrängung innerhalb der Gruppe der Nichtelektrolyte oder innerhalb der Gruppe der Elektrolyte der Fall ist.“ Ueber die Adsorptionsverstärkung innerhalb der Gruppe der Elektrolyte wird besonders in der Arbeit: „Ueber die Adsorptionsverstärkung der H- und (OH)-Ionen und der Schwermetallionen durch Kohle“¹⁴⁾ berichtet, nachdem schon früher von den Autoren entsprechende Beobachtungen gemacht wurden. Ueber die Verstärkung der Adsorption des Nichtelektrolyten durch den Elektrolyten wird nichts Besonderes ausgesagt. Wohl gibt es Andeutungen dafür in den Arbeiten von L. Michaelis. Im Jahre 1909 geschrieben L. Michaelis und P. Rona:¹⁵⁾ „Wenn man den verdrängenden Einfluß äquivalenter Mengen verschiedener Stoffe auf eine bestimmte Menge eines anderen Stoffes vergleicht, so findet man im allgemeinen, daß ein Stoff um so energischer verdrängt, je stärker er erniedrigend auf die Oberflächenspannung des Wassers wirkt. Stoffe, welche keinen oder nur einen unbedeutenden Einfluß auf die Oberflächenspannung haben, verdrängen auch andere Stoffe nicht merklich. So haben im allgemeinen die Neutralsalze nur wenig Einfluß auf die Adsorption von Essigsäure. Ja, es erscheint sogar, daß die Salze, welche die Oberflächenspannung merklich erhöhen, wie NaCl , die Adsorption von Essigsäure ein wenig erhöhen.“ Wenn man die Zahlen für Essigsäure mit Kochsalzzusatz aus Tabelle V der zitierten Arbeit zusammenstellt¹⁶⁾, findet man: Aus 0,53 Millimol Essigsäure in 50 ccm Flüssigkeit werden durch 1 g Kohle adsorbiert:

Ohne NaCl : 0,28 Millim. Essigsäure					
mit 2 Millim.	„	„	0,28	„	„
„ 20	„	„	0,395	„	„
„ 40	„	„	0,405	„	„
„ 60	„	„	0,405	„	„
„ 80	„	„	0,405	„	„

¹²⁾ P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. 94, 240—260 (1919) und ibid. 97, 85—96 (1919).

¹³⁾ Biochem. Zeitschr. 94, 260 (1919).

¹⁴⁾ P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. 97, 85—96 (1919).

¹⁵⁾ L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 15, 207 (1909).

¹⁶⁾ In dieser Tabelle V, S. 208, befinden sich in der 5. Vertikalkolumne 4. und 5. Zahl von oben zwei Druckfehler. Es muß wohl heißen: Wiedergefundene Menge Essigsäure usw. 0,135 statt 1,135 und 0,125 statt 1,125.

⁹⁾ Von uns gesperrt.

¹⁰⁾ W. Biltz, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 38 [III], 2963—2973 (1905).

¹¹⁾ H. Lachs u. L. Michaelis, Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 1—5, 917—919 (1911).

Die Verstärkung der Adsorption durch Kochsalzzusatz ist also merkbar. Natriumsulfat zeigt die Wirkung bei dem entsprechenden Versuche nicht. In der Arbeit aus dem Jahre 1919¹⁷⁾ wird die Frage der Verdrängung von Elektrolyten und Nichteinktrolyten erneut geprüft. Es wird bei diesen Versuchen nur die Adsorption des Elektrolyten, nicht die des Nichteinktrolyten quantitativ genauer verfolgt, und es ist daher nicht möglich, aus diesen Versuchen etwas Quantitatives über die Adsorption des Nichteinktrolyten, dessen Verdrängung angenommen wird, auszusagen. Es ließe sich endlich noch eine Beobachtung von H. R. Kruyt und C. F. van Duin¹⁸⁾ anführen, die einen Hinweis gibt, daß Neutralsalze die Adsorption von organischen Stoffen verstärken können. Die Autoren untersuchen die Adsorption von Phenol durch Kohle bei Gegenwart von KCl. Aus 100 ccm Lösung werden durch 3 bis 3,5 g Kohle adsorbiert:

Gleichgewichtskonzentration des Phenols in Mol pro Liter	Anfangskonzentration an KCl in Mol pro Liter	Phenol, adsorbiert durch 1 g Kohle in Millimol
0,0131	0,00	2,92
0,0170	0,00	2,86
0,0139	0,1025	2,75
0,0170	0,1025	2,83
0,0135	1,025	2,95
0,0134	1,742	3,09

Wenn auch die Steigerung der Adsorption des Phenols durch KCl nicht sehr stark erscheint, so ist doch keinesfalls ein Ueberwiegen der Verdrängung durch KCl, das selber etwas adsorbiert wird, zu konstatieren. Die beiden Versuchsansteller äußern sich (loc. cit. S. 285, 286) über diesen Versuch: „Aus Tabelle XVI (die oben im Auszug angeführte Tabelle, der Ref.!) läßt sich nicht der Schluß ziehen, daß Phenol durch KCl verdrängt wird. Im Gegenteil, während der Wasserphenolwert sowie derjenige für die verdünnte KCl-Lösung unter denjenigen liegen, die mittelst der früher aufgestellten Formel berechnet sind, steigen die adsorbierten Mengen bis ein wenig unter bzw. über den berechneten Wert, falls es sich um KCl-Lösungen handelt, die stärker sind als 1-normal. Der zugesetzte Elektrolyt (der am geringsten adsorbierte Stoff) verdrängt das Phenol (die am stärksten adsorbierte Substanz) also nicht merklich, ein Ergebnis, das sich nicht im Wider-

spruch befindet mit den bisher über den Verdrängungsvorgang bekannten Tatsachen“. Es wird also auch hier nicht der Schluß gezogen, daß KCl in höheren Konzentrationen die Adsorption der organischen Stoffe begünstigt, sondern nur geschlossen, daß keine merkliche Verdrängung des Nichteinktrolyten durch den Elektrolyten stattfindet. Am nächsten sind den Befunden, die wir im folgenden schildern wollen, E. Abderhalden und A. Fodor¹⁹⁾ in ihrer neuesten Arbeit: „Studien über die Adsorption von Aminosäuren, Polypeptiden und Eiweißkörpern durch Tierkohle. Beziehungen zwischen Adsorbierbarkeit und gelöstem Zustand I“ gekommen. Ihre Befunde veranlassen uns, auch unser Versuchsmaterial, das wir schon seit längerer Zeit, unabhängig von den Hallenser Ergebnissen, zusammengetragen haben, vorzulegen. Das für uns hier Wichtigste ist die Tatsache, daß Adsorptionsbeeinflussung zwischen Elektrolyt und organischem Stoff nicht nur in einer Verdrängung, sondern auch in einer Verstärkung der Adsorption bestehen kann. E. Abderhalden und A. Fodor untersuchten die Einwirkung von Neutralsalzen mit wechselnden Anionenreihen auf die Adsorption von l-Leuzin und Glyzyl-l-leuzinlösung durch Kohle; sie fanden bei Neutralsalzzusätzen eine Adsorptionsbegünstigung, die sie aus der Dehydratisierung der organischen Verbindungen erklären, nachdem vorhergehende Hydratation bei geringeren Salzkonzentrationen die Adsorption des organischen Stoffes vermindert hatte.

2. Das Problem.

Wir gingen bei unseren Arbeiten von folgenden Erwägungen aus: Das Dispersionsmittel Wasser wird durch den Zusatz von starken Elektrolyten in ganz bestimmtem Sinne in Wechselwirkung mit den Elektrolyten gezogen. Die Neutralsalze hydratisieren oder allgemeiner solvatisieren²⁰⁾, was aus der Veränderung bestimmter Eigenschaften der Lösungen geschlossen werden muß. Das abnorme Verhalten der Lösungen starker Elektrolyte bei den Messungen der Dampftensionen (W. Tamman), der Gefrierpunkts- und Siedepunkterhöhungen (C. Jones, W. Biltz usw.), also das Abweichen von den osmotischen Gesetzen, führte zuerst dazu, anzunehmen, daß Wechselwirkung zwischen Wasser und gelöstem starkem

¹⁷⁾ Biochem. Zeitschr. 94, 251 (1919).

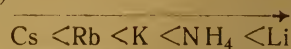
¹⁸⁾ H. R. Kruyt u. C. F. van Duin, Kolloidchem. Beihefte 5, 269—298 (1914); spez. 285 u. 286.

¹⁹⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, Koll.-Zeitschr. 27, 49—58 (1920).

²⁰⁾ Vgl. Wo. Ostwald u. K. Mündler, Koll.-Zeitschr. 24, 7—27 (1919).

Elektrolyten stattfindet. Die sog. Hydrattheorie geht davon aus, daß Salze Wasser aufnehmen und binden. Die Hydratation muß unbedingt in größten Verdünnungen nach dem Massenwirkungsgesetz ihr Maximum erreichen (Nernst); da die elektrische Dissoziation nicht gleichmäßig mit der Konzentration ändert wie die Hydratation, können bei bestimmten Konzentrationen ausgezeichnete Werte der physikalischen Konstanten, z. B. des Molekulargewichtes, auftreten [vgl. W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie 40, 215 (1902)]. Wenn das Dispersionsmittel z. T. durch Ionen und Moleküle des starken Elektrolyten gebunden wird, erscheint die tatsächliche Konzentration des gelösten Elektrolyten höher als die aus der Zusammensetzung und aus der Dissoziation berechnete, da freies aktives H_2O weggenommen ist. Diese Konzentrationserhöhung, bekannt als Neutralsalzwirkung, äußert sich in mannigfachen Auswirkungen. Besonders studiert wurden die uns interessierenden Löslichkeitsbeeinflussungen von allen möglichen neben Neutralsalzen gelösten Stoffen in Wasser durch Neutralsalzzusatz. G. Geffcken²¹⁾ durchforschte die Löslichkeitserniedrigung von Neutralsalzen auf Gase wie Sauerstoff, Kohlensäure, N_2O usw.; H. Euler²²⁾ auf Stickstoffoxydul, Aethylazetat usw.; V. Rothmund²³⁾ sucht wahrscheinlich zu machen, daß der Grad, in welchem sich die Ionen mit dem Lösungsmittel verbinden, die Stärke der löslichkeitserniedrigenden bzw. aussalzenden Wirkung bedingt, und hebt hervor, daß die Salze, welche am stärksten zur Hydratbildung befähigt sind, auch die Löslichkeit eines dritten Stoffes am stärksten erniedrigen. Es zeigten sich ganz bestimmte Reihen der Ionen, in denen die Abweichungen von den osmotischen Gesetzen zunehmen; diese Reihen treten auch bei den Löslichkeitsbeeinflussungen, durch stärkere Löslichkeitserniedrigung sich äußernd, wieder auf; es sind immer annähernd die gleichen Reihen, und sie sind auch dem Kolloidchemiker bekannt. Nach den Untersuchungen von Tammann, Biltz, Jones usw. nehmen die Abweichungen für Kationen einerseits, Anionen andererseits gesetzmäßig zu und zwar in der Kationenreihe für einwertige Kationen (\rightarrow zunehmende Abweichung vom

osmotischen Verhalten, also zunehmende Hydratation des Salzes):



für zweiwertige: $Ba < Sr < Ca < Mg$.

Bisweilen wird die Stellung des Lithiums und Ammoniums etwas anders angegeben²⁴⁾. Mit abnehmendem Atomgewicht steigt im allgemeinen die Anomalität, was vielleicht mit zunehmender Neigung zur Komplexbildung (Abegg) und daher mit zunehmender Hydratation zusammenhängt. In der Anionenreihe wirken die Anionen in folgender Reihe von links nach rechts zunehmend hydratbildend; die Abweichungen vom regulären osmotischen Verhalten, damit auch die Aussalzwirkung steigen.

(Von links nach rechts \rightarrow zunehmende Abweichung vom osmotischen Verhalten, also zunehmende Hydratation):

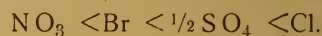


$\frac{1}{2}SO_4$ wird bisweilen als schwächer hydratisierbar, also vor Cl (Garrard und Oppermann), bisweilen als stärker hydratisierbar nach Cl aufgestellt (Lewin). W. Nernst²⁵⁾ gibt für die Anionen eine abweichende Reihe zunehmender Hydratation.

Die Hofmeister'sche Anionenreihe für negative oder neutrale Dispersoide lautet:



W. Smirnoff²⁶⁾ fand für die zunehmende Löslichkeitserniedrigung der Buttersäure:



Die Schwankungen in der gegenseitigen Stellung sind in der Anionenreihe größer. CNS und NO_3 gelten im allgemeinen als schwach hydratisiert, Cl und $\frac{1}{2}SO_4$ als bedeutend stärker. Absolute Reihen gibt es nicht, da bei allen Methoden, bei denen durch Zusatz eines zweiten Stoffes neben dem starken Elektrolyten auf Hydratation geschlossen wurde, auch die Gleichgewichtsverschiebungen dieses zugesetzten Stoffes mit dem Lösungsmittel zu berücksichtigen sind. Bereits G. Geffcken²⁷⁾,

²¹⁾ G. Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 257—302 (1904).

²²⁾ H. Euler, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 303—316 (1904).

²³⁾ V. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 611 (1902).

²⁴⁾ G. Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 257—302, spez. 285 (1904); H. Euler, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 303—316, spez. 310 (1904).

²⁵⁾ W. Nernst, Theoret. Chem. 413 (1913).

²⁶⁾ W. Smirnoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 667—682 (1907).

²⁷⁾ G. Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 287 (1904).

der die Löslichkeitsbeeinflussung vor allem von Gasen durch Neutralsalze studierte, schreibt: „Nach alledem hat man es in diesem Gebiet (Löslichkeitsbeeinflussung durch Neutralsalze, der Ref.!) deutlich mit einer mehrfachen Mannigfaltigkeit zu tun, wenn auch der Einfluß der Natur des Lösungsmittels weitaus zu überwiegen scheint und nur in geringem Maße durch den Einfluß der Natur des betreffenden Gases verdeckt wird.“

Unsere Versuche waren nun durch folgenden Gedankengang geleitet: Wir setzen zu Wasser zunächst einen starken Elektrolyten. Dadurch wird infolge der sog. Neutralsalzwirkung ein Teil des aktiven Wassers weggenommen. Wird nun ein zweiter Stoff, z. B. Fettsäure, zugegeben, so kommt sie unter veränderte Bedingungen, verglichen mit ihrer Lösung im reinen Wasser. Das Neutralsalz hat einen Teil des aktiven Wassers gebunden; hat der zugesetzte Stoff selber Neigung zur Hydratation, so kann durch das Salz sein eigener Hydratationsgleichgewichtszustand geändert werden im Sinne einer Dehydratation. Je weniger der zugesetzte Stoff selber hydratisiert, um so reiner wird die Wirkung im Sinne einer Konzentrationserhöhung infolge Entzuges von aktivem Wasser durch Solvation bei genügend hohem Zusatz des starken Elektrolyten heraustreten. Bringt man ein solches Gemisch zur Adsorption mit Tierkohle, so muß sich das Gleichgewicht infolge der Konzentrations- und Hydratationsverschiebungen verändert einstellen. Nur das Experiment kann beim Stand unserer jetzigen Kenntnis entscheiden, wie die Gleichgewichtseinstellung ausfällt. Daß die Ionen selber in umgekehrter Reihenfolge ihrer Hydratation adsorbiert werden, wissen wir durch die letzten Untersuchungen von P. Rona und L. Michaelis²⁸⁾; daß sie auch Nichtelektrolyte von der Kohlenoberfläche, wenn auch nur schwach, verdrängen, zeigten die gleichen Autoren, ferner R. Kruyt und F. van Duin. Ob die erhöhende und dehydratisierende Konzentrationswirkung des Salzes auf den zugesetzten Stoff, verursacht durch Aenderung der aktiven Menge des Dispersionsmittels und ev. Dehydratation des Nichtelektrolyten, in bestimmten Fällen die verdrängende Wirkung der Elektrolytadsorption übertreffen kann, darüber sollten die folgenden Versuche Aufschluß geben.

²⁸⁾ P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. 94, 240—260 (1919).

3. Die Versuche mit Fettsäuren.

Die Adsorptionsverstärkung:

a) Verstärkung der Adsorption von Fettsäure in Wasser an Kohle durch 2-normalen Kochsalzzusatz.

Wir verwendeten zuerst als Neutralsalz Kochsalz und zwar in 2-normaler Lösung; als Stoffe, deren veränderte Adsorption geprüft werden sollte, wurden die Fettsäuren: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure gebraucht. Es wurden 100 ccm einer 2-normalen NaCl-Lösung, die Fettsäure bis ca. $\frac{1}{2}$ normal gelöst enthielt, mit 5 g Blutkohle (Kahlbaum für medizinische Zwecke) geschüttelt; zum Vergleich wurde eine entsprechende Menge Kohle mit 100 ccm der reinen Fettsäurelösung ohne Elektrolyt geschüttelt. Die Beobachtungen wurden in der Adsorptionsgleichung $\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$ zusammenge-

faßt. In den folgenden Tabellen ist:

$\frac{x}{m}$ die von 1 g Kohle aus 100 ccm-Lösung ad-

sorbierte Menge Fettsäure in Millimol;

$\frac{1}{n}$ und k Konstante, berechnet jedesmal aus der

Lage zweier aufeinanderfolgender Punkte;

a die Anfangskonzentration an Fettsäure in Mol pro Liter;

c die Gleichgewichtskonzentration an Fettsäure in Mol pro Liter.

Die Temperatur war Zimmertemperatur: 19—20°.

Tabelle I. Adsorption von Essigsäure durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 2,93 c^{0,406}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0548	0,0237	0,60	—	2,85	0,64
0,0735	0,0373	0,71	0,334	2,76	0,77
0,1555	0,0951	1,21	0,545	3,14	1,13
0,2897	0,2104	1,58	0,340	2,98	1,56
			Mittel 0,406	2,93	

Tabelle II. Adsorption von Essigsäure aus 2-normalem NaCl durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 3,39 c^{0,417}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0558	0,0216	0,68	—	3,37	0,68
0,0740	0,0332	0,82	0,419	3,37	0,82
0,1604	0,0958	1,29	0,433	3,43	1,27
0,2803	0,1946	1,71	0,398	3,38	1,71
			Mittel 0,417	3,39	

Daß es sich bei diesen Versuchen tatsächlich um echte Gleichgewichte handelt, zeigt der folgende Befund:

Versuch 1. Es wurden 100 ccm Lösung mit 3,186 Proz. Essigsäure = 0,531-normal-Essigsäure in 2-normaler NaCl-Lösung mit 5 g Blutkohle bei Zimmertemperatur 100mal geschüttelt und sofort filtriert. Es wurden von 5 g Kohle 0,664 g Essigsäure = 11,07 Millimol Essigsäure, also pro g Kohle 2,21 Millimol Essigsäure adsorbiert, die mit 100 ccm 0,4203 normaler Essigsäure im Gleichgewicht standen.

Versuch 2. Es wurden 50 ccm einer doppelt konzentrierten Lösung mit 6,372 Proz. Essigsäure = 1,062-normaler Essigsäure in 4-normaler NaCl-Lösung mit 5 g Blutkohle bei Zimmertemperatur 100mal geschüttelt, darauf mit 50 ccm Wasser verdünnt, wieder 100 mal geschüttelt und dann filtriert. Es wurden von 5 g Kohle 0,670 g Essigsäure = 11,17 Millimol Essigsäure, also pro g Kohle 2,23 Millimol Essigsäure adsorbiert, die mit 100 ccm 0,4193-normaler Essigsäure im Gleichgewicht standen. Beim 1. Versuch wurde das Gleichgewicht von unten, beim 2. von oben erreicht. Die Uebereinstimmung pro g Kohle 2,21 Millimol und 2,23 Millimol adsorbierte Essigsäure ist genügend. Bei der Einstellung des Gleichgewichtes von oben wurde, wie zu erwarten, eine Kleinigkeit Essigsäure mehr adsorbiert als bei der Einstellung von unten. Da 50 ccm der Lösungen bei den Analysen titriert wurden, beträgt das Plus 0,20 ccm $\frac{n}{4}$ Titrationslauge, was wohl innerhalb der Beobachtungsfehler liegt.

Die Formel der Tabelle II: $\frac{x}{m} = 3,39 c^{0,417}$ hätte für $c = 0,4193$ -normal Essigsäure eine Adsorption von 2,36 Millimol erwarten lassen. Die Uebereinstimmung mit 2,21 resp. 2,23 ist

Tabelle III.

Adsorption von Propionsäure durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 4,02 c^{0,407}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0454	0,0118	0,67	—	4,08	0,66
0,1001	0,0454	1,09	0,361	3,84	1,14
0,2009	0,1149	1,72	0,491	4,15	1,67
0,2493	0,1514	1,96	0,474	4,23	1,86
0,5305	0,3993	2,62	0,301	3,81	2,77
Mittel 0,407				4,02	

auch hier genügend, da die Formel der Tabelle II aus Beobachtungen abgeleitet wurde, die nur bis Gleichgewichtskonzentrationen von $c = 0,1946$ gingen.

Tabelle IV.

Adsorption von Propionsäure aus 2-normalem NaCl durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 4,98 c^{0,413}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0491	0,0096	0,79	—	5,38	0,71
0,1000	0,0336	1,33	0,416	5,40	1,23
0,1989	0,1000	1,98	0,365	5,12	1,92
0,2495	0,1488	2,01?	—	4,42	2,27
0,4969	0,3484	2,97	0,459	4,59	3,22
Mittel 0,413				4,98	

Tabelle V.

Adsorption von Buttersäure durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 4,48 c^{0,281}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0539	0,0058	0,96	—	4,08	1,05
0,1067	0,0250	1,63	0,362	4,60	1,59
0,2119	0,0916	2,41	0,301	4,72	2,29
0,2624	0,1307	2,63	0,246	4,66	2,53
0,5261	0,3627	3,27	0,213	4,35	3,37
Mittel 0,281				4,48	

Tabelle VI.

Adsorption von Buttersäure aus 2-normalem NaCl durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 6,40 c^{0,345}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0476	0,0029	0,89	—	6,68	0,85
0,1039	0,0173	1,73	0,372	7,01	1,58
0,2115	0,0750	2,73	0,311	6,67	2,62
0,2650	0,1240	2,82?	—	5,79	3,11
0,5224	0,3244	3,96	0,353	5,84	4,34
Mittel 0,345				6,40	

Wir haben also folgende Zusammenstellung der Werte der Konstanten k und $\frac{1}{n}$:

Tabelle VII.

Adsorbierter Stoff	k	$\frac{1}{n}$
Essigsäure	2,93	0,406
Essigsäure in 2-norm. Na Cl	3,39	0,417
Propionsäure	4,02	0,407
Propionsäure in 2-norm. Na Cl	4,98	0,413
Buttersäure	4,48	0,281
Buttersäure in 2-norm. Na Cl	6,40	0,345

Die Stärke der Adsorption der Fettsäure durch Kohle (gemessen durch k) steigt infolge Zusatz von 2-normalem Na Cl merkbar. Die Aenderungen, die der Zusatz des starken Elektrolyten in der angegebenen Konzentration zum Wasser im gelösten Zustand der Fettsäure bewirkt, sind derart, daß das Gleichgewicht im Sinne verstärkter Adsorption der Fettsäure an die Kohle verschoben wird. Die Verdrängung der Fettsäure durch gleichzeitige Adsorption des Elektrolyten tritt demgegenüber zurück. Die Verstärkung der Adsorption wächst mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration der Fettsäure innerhalb der untersuchten Grenzen von ca. 0,01 bis 0,4 normaler Fettsäure (Zunahme der Werte von $\frac{1}{n}$ bei Zusatz von 2-normalem Na Cl); sie wächst beim Fortschreiten zu höheren Gliedern der homologen Fettsäurereihe, wie folgende Uebersicht zeigt:

k-Werte.

	Essig-säure	Propion-säure	Butter-säure
Rein	2,93	4,02	4,48
in 2-normalem Na Cl	3,39	4,98	6,40
Zunahme	+ 0,46	+ 0,96	+ 1,92



Die Tafel I veranschaulicht graphisch die Verhältnisse der Adsorptionsverstärkung. Die Salzkurven liegen höher als die Kurven für die reine Fettsäure. Der Abstand je zweier Kurven wächst mit der Konzentration. Unsere Werte für die Adsorption der Fettsäuren durch Blutkohle stimmen annähernd mit den von H. Freundlich²⁹⁾ gemessenen überein. Wir rechneten die Werte von H. Freundlich nach unserer Rechenweise etwas um und fanden:

nach H. Freundlich: nach unseren Messungen:

	k	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{1}{n}$
Ameisensäure ³⁰⁾	2,40	0,459	—	—
Essigsäure	2,72	0,430	2,93	0,406
Propionsäure	3,72	0,392	4,02	0,407
Buttersäure	4,74	0,291	4,48	0,281

H. Freundlich selber gibt an:

Ameisensäure	2,37*	0,549	* abgerundet auf 2 Dezimalen
Essigsäure	3,00	0,526	
Propionsäure	3,78	0,606	
Buttersäure	4,98	0,699	

In Anbetracht, daß die von H. Freundlich verwendete Kohle verschieden von unserer ist, und daß H. Freundlich bis zu höheren Konzentrationen maß, ist die Uebereinstimmung genügend.

Nach H. Freundlich ist die Adsorption eines Stoffes aus einem Gemische um so beträchtlicher, je stärker er die Oberflächenspannung erniedrigt. L. Michaelis und P. Rona³¹⁾ haben in letzter Zeit an Stelle dieser Anschauung, die mit dem Gibbs'schen Theorem im Einklang steht, eine mehr chemische Betrachtung gesetzt. Uns interessierte, inwieweit die beobachtete Adsorptionsverstärkung mit der Freundlich'schen Hypothese im Einklang steht. Die Grenzflächenspannung fest-flüssig kann man nicht messen, man hat gewöhnlich die Oberflächenspannung des Gemisches gegen Luft gemessen. In vielen Fällen, nicht immer, wie bei den Zuckern³²⁾, gehen die Oberflächen-

²⁹⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 385—470 (1907).

³⁰⁾ Für Ameisensäure ging unsere Berechnung der Freundlich'schen Werte bis ca. 1-norm. Gleichgewichtskonzentration, für Essigsäure bis ca. 1-norm., für Propionsäure bis ca. 1,5-norm., für Buttersäure bis ca. 1-norm. Fettsäure.

³¹⁾ L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 97, 57—84; spez. 78 (1919.)

³²⁾ P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. 16, 489—498 (1909); P. Rona u. K. v. Tóth, Biochem. Zeitschr. 64, 288—295 (1914); G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. 8, 126—133 (1911).

spannungen flüssig-gasförmig und fest-flüssig einander symbat.

b) Messungen der Oberflächenspannung von reinen wässrigen Fettsäurelösungen und von Fettsäure in 2-normalen Kochsalzlösungen.

Die Messungen wurden nach der Steighöhenmethode ausgeführt, es wurden also die statischen Oberflächenspannungen, bezeichnet σ , gemessen. Wir arbeiteten bei Zimmertemperatur; die Temperatur des nach Norden gelegenen Versuchszimmers schwankte für eine Messungsreihe nicht merkbar. Da die Oberflächenspannungserniedrigungen, bezeichnet $\Delta\sigma$, nicht so stark von der Temperatur abhängig sind, dürfte die erreichte Genauigkeit für unsere Zwecke genügen. Es wurden gemessen einmal die Oberflächenspannungserniedrigungen der reinen Fettsäuren gegenüber reinem Wasser, das andere Mal die gleichen Erniedrigungen der Fettsäuren in 2-normaler Kochsalzlösung gegenüber 2-normaler Kochsalzlösung.

Im folgenden bedeuten:

c = Konzentration der Fettsäure in Mol pro Liter,

σ = statische Oberflächenspannung in Dynen pro cm,

$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$ = beobachtete Erniedrigung der Oberflächenspannung der Lösung gegenüber der des reinen Lösungsmittels, resp. gegenüber der der Elektrolytlösung,

$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$ = berechnete Erniedrigung der Oberflächenspannung, wobei die Formel: $\Delta\sigma = k c^{\frac{1}{n}}$ gebraucht wurde,

k und $\frac{1}{n}$ sind empirische Konstanten.

Tabelle VIII.

Oberflächenspannung der Essigsäure.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 10,63 \cdot c^{0,634}.$$

$$\text{Temperatur: } 20,8^\circ, \sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{20,8^\circ} = 72,40.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	72,40	0,00	—	—	0,00
0,101	70,83	1,57	—	6,72	2,45
0,201	69,02	3,38	1,114	9,35	3,84
0,258	68,61	3,79	0,459	8,95	4,50
0,499	64,16	8,24	1,175	12,80	6,84
0,745	62,09	10,31	0,559	12,43	8,82
0,997	59,93	12,47	0,652	12,49	10,61
2,012	53,86	18,54	0,565	11,90	16,56
2,928	49,88	22,52	0,518	11,40	21,01
3,928	47,34	25,06	0,364	10,53	25,31
4,913	45,60	26,80	0,300	9,77	29,16
Mittel 0,634			10,63		

Tabelle IX.

Oberflächenspannung der Essigsäure in 2-normaler NaCl-Lösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 19,74 c^{0,787}.$$

$$\text{Temperatur: } 16^\circ, \sigma_{\text{2-norm. NaCl}}^{16^\circ} = 76,56.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	76,56	0,00	—	—	—
0,050	75,25	1,31	2,021 ?	13,78 ?	1,87
0,070	74,02	2,54	2,021 ?	20,64	2,44
0,202	71,10	5,46	0,721	19,25	5,61
0,255	69,88	6,68	0,860	19,58	6,73
0,512	65,06	11,50	0,780	19,49	11,66
Mittel 0,787			19,74		

Tabelle X.

Oberflächenspannung der Propionsäure.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 27,68 c^{0,700}.$$

$$\text{Temperatur: } 20,6^\circ, \sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{20,6^\circ} = 72,43.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	72,43	0,00	—	—	—
0,050	69,46	2,97	—	24,18	3,40
0,100	66,81	5,62	0,920 ?	28,17	5,52
0,131	65,60	6,83	0,722	28,34	6,67
0,260	60,85	11,58	0,770	29,73	10,78
0,512	54,93	17,50	0,609	27,96	17,32
Mittel 0,700			27,68		

Tabelle XI.

Oberflächenspannung der Propionsäure in 2-normaler NaCl-Lösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 48,54 c^{0,723}.$$

$$\text{Temperatur: } 21,4^\circ, \sigma_{\text{2-norm. NaCl}}^{21,4^\circ} = 77,03.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	77,03	0,00	—	—	—
0,062	70,23	6,80	—	50,77	6,50
0,109	67,08	9,95	0,674	49,40	9,78
0,129	65,03	12,00	1,112	52,75	11,04
0,250	59,37	17,66	0,584	48,11	17,82
0,512	51,36	25,67	0,522	41,65	29,92
Mittel 0,723			48,54		

Tabelle XII.

Oberflächenspannung der Buttersäure.

Gleichung: $\Delta\sigma = 38,08 c^{0,285}$.

Temperatur: $21,8^\circ$, $\sigma_{H_2O}^{21,8^\circ} = 72,25$.

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	72,25	—	—	—	—
0,331	45,91	26,34	—	36,11	27,79
0,489	40,71	31,54	0,462	38,68	31,06
0,652	36,89	35,36	0,396	39,94	33,71
0,972	32,86	39,39	0,271	39,72	37,77
1,563	29,55	42,70	0,170	37,60	43,25
1,920	28,40	43,85	0,129	36,41	45,86
Mittel			0,285	38,08	

Die Messungen der Oberflächenspannungen der Buttersäurelösungen stimmen leidlich mit den von H. Freundlich³³⁾ zitierten Messungen Drucker's überein, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle XIIa.

Oberflächenspannung der Buttersäure nach Drucker.

Gleichung: $\Delta\sigma = 38,05 c^{0,283}$.

Temperatur: 25° , $\sigma_{H_2O}^{25^\circ} = 74,2$.

c	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,01583	1,3	—	6,36?	7,78
0,08247	11,6	1,326?	29,66	14,63
0,2675	24,4	0,632	40,43	22,96
0,4353	30,6	0,465	42,08	27,67
0,9802	39,7	0,321	40,01	37,76
2,834	44,8	0,114	30,06	56,71
9,015	45,9	0,021?	19,77?	—
11,38	46,9	0,093?	18,48?	—
Mittel		0,383	38,05	

Die Tabelle erstreckt sich auch auf die niederen Konzentrationen. Bei höheren Konzentrationen werden auch hier wie in Tabelle XII die beobachteten Werte kleiner, als es die Adsorptionsisotherme verlangt. Wir haben die folgenden Versuche mit Buttersäure und Kochsalz nur bei niederen Buttersäurekonzentrationen angestellt. Durch Kochsalz tritt nämlich bei Buttersäure sehr bald Aussalzung ein, und wir bekommen ein 2-phasiges flüssiges System.

³³⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 59 (1909).

Tabelle XIII.

Oberflächenspannung der Buttersäure in 2-normaler NaCl-Lösung.

Gleichung: $\Delta\sigma = 77,93 c^{0,529}$.

Temperatur: $20,9^\circ$, $\sigma_{2\text{-norm. NaCl}}^{20,9^\circ} = 77,15$.

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	77,15	0,00	—	—	—
0,021	67,10	10,05	—	77,58	10,10
0,046	61,28	15,87	0,583	80,91	15,29
0,097	53,81	23,34	0,517	80,19	22,68
0,141	49,15	28,00	0,487	78,93	27,65
0,243	43,07	34,08	0,361?	72,03	36,87
Mittel			0,529	77,93	

Fassen wir die Werte der Konstanten k und $\frac{1}{n}$ übersichtlich zusammen, so haben wir:

Tabelle XIV.

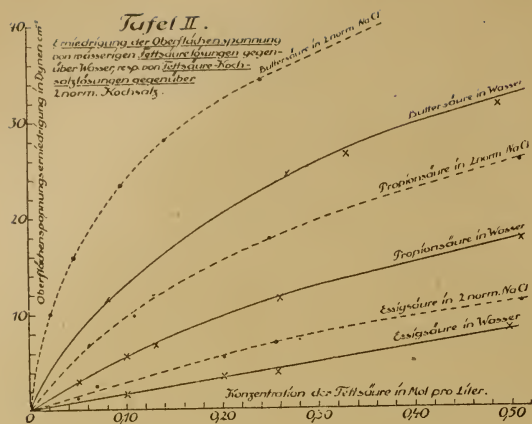
Oberflächenspannungserniedrigungen.

	k	$\frac{1}{n}$
Essigsäure	10,63	0,634
Essigsäure in 2-normalem NaCl	19,74	0,787
Propionsäure	27,68	0,700
Propionsäure in 2-normalem NaCl	48,54	0,723
Buttersäure	38,08	0,285
Buttersäure in 2-normalem NaCl	77,93	0,529

Es steigt also durch Salzzusatz die Stärke der Oberflächenspannungserniedrigungen gegenüber Wasser resp. Salzlösung. Wie durch Zusatz des Salzes die Adsorption an Kohle verstärkt wird, so wird durch Salzzusatz in der angewandten Konzentration auch die Oberflächenspannungserniedrigung innerhalb der untersuchten Grenzen verstärkt. (Gleichsinniges Anwachsen der Konstanten k). Die Erniedrigung ist hier ebenfalls, wie bei der Adsorption, beim Salzzusatz mit fortschreitender Konzentration des Nichtelektrolyten stärker. (Anwachsen der Werte von $\frac{1}{n}$ beim Salzzusatz)

Vgl. Tafel II mit Tafel I; die Ähnlichkeit mit den Kurven der Tafel I ist offensichtlich.

Die Wirkung des Salzzusatzes wächst beim Fortschreiten in der homologen Reihe der Fettsäuren, wie die nächste Uebersicht zeigt:



k-Werte (Stärke der Oberflächenspannungserniedrigung.)

	Essig-säure	Propion-säure	Butter-säure
Rein	10,63	27,68	38,08
in 2-normalem NaCl	19,74	48,54	77,93
Zunahme	9,11	20,86	39,85

Zum Vergleich sei noch einmal die Zunahme der Werte von k für die durch Salz verstärkte Adsorption der Fettsäure an Kohle aufgeschrieben (vgl. S. 57).

k-Werte (Stärke der Adsorption.)

	Essig-säure	Propion-säure	Butter-säure
Rein	2,93	4,02	4,48
in 2-normalem NaCl	3,39	4,98	6,40
Zunahme	+ 0,46	+ 0,96	+ 1,92

Wir haben in der fortschreitenden homologen Reihe für die Adsorptionsverstärkung in 2-normaler Kochsalzlösung das Verhältnis:

Essigsäure: Propionsäure: Buttersäure
 = 1:2,1:4,2,
 also rund:
 1:2:4.

Für die Verstärkung der Oberflächenspannungserniedrigung gilt das Verhältnis:

Essigsäure: Propionsäure: Buttersäure
 = 1:2,3:4,4,
 also auch rund:
 1:2:4.

Der Elektrolyt NaCl wirkt demnach in 2-normaler Lösung ganz gleichsinnig auf Adsorptionsverstärkung und Verstärkung der Oberflächenspannungserniedrigung ein. Die Freund-

lich'sche Hypothese, daß Adsorption und Oberflächenspannungserniedrigung einander symbar laufen, bestätigt sich im untersuchten Falle. Man hätte übrigens auch irgendein anderes Potential für die Adsorption verantwortlich machen können, man wäre bei den gesetzmäßigen, allerdings quantitativ noch nicht beherrschten Zusammenhängen zwischen Kompressibilität, Oberflächenspannung, Löslichkeitsbeeinflussung jedenfalls zum analogen Ergebnis gekommen.

Die einfachste, aber nicht richtige Annahme, die wir machen könnten, wäre die, daß der Elektrolyt, dessen eigene Adsorption an Kohle gegenüber der Adsorption der untersuchten Fettsäuren zu vernachlässigen ist, nur konzentrationserhöhend auf den Nichtelektrolyten wirkt, indem er selber Wasser bindet.

Während die adsorbierte Menge der Fettsäure $\frac{x}{m}$ ohne Salzzusatz mit der Konzentration c der Fettsäure im Gleichgewicht steht, wäre die gleiche adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$ bei Salzzusatz mit der Menge c_s im Gleichgewicht.

Dann gälte: $k c^{\frac{1}{n}} = k_s \cdot c_s^{\frac{1}{n}}$, wobei k die Adsorptionskonstante für die Adsorption von Fettsäure aus wässriger Lösung, k_s die Adsorptionskonstante für die Adsorption der Fettsäure bei Salzzusatz ist. $\frac{1}{n}$ sei für beide Kurven gleich.

Es wäre dann:

$$\frac{k}{k_s} = \frac{c_s^{\frac{1}{n}}}{c^{\frac{1}{n}}}$$

Wir betrachten die Lösung des Nichtelektrolyten ohne Kochsalz als normal, dann ist $c = 1$, und es gilt

$$\frac{k}{k_s} = c_s^{\frac{1}{n}}$$

Für unsere drei untersuchten Säuren ist $\frac{k}{k_s}$ für Adsorption und Oberflächenspannungserniedrigung annähernd gleich, nämlich $\frac{1}{2}$, dann gilt für die homologe Reihe:

$$\frac{k}{k_s} = \frac{1}{2} \text{ und für jedes Glied:}$$

$$c_s^{\frac{1}{n}} = \frac{1}{2}$$

$$c_s = \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

c_s ist die Konzentration der Fettsäure, die bei Gegenwart von Salz mit der gleichen adsorbierten Menge Fettsäure im Gleichgewicht steht, wie eine 1-normale Lösung ohne Salzzusatz. Solange n konstant ist, würde der Salzzusatz dieselbe Konzentrationsverschiebung bei Adsorption und Oberflächenspannung im Gleichgewicht der Fettsäure bewirken. Die Konstanz von $\frac{1}{n}$ ist nun aber durchaus nicht erfüllt, vielmehr treten für $\frac{1}{n}$ systematische Verschiebungen auf, die Werte nehmen bei Salzzusatz jedesmal zu, sie nehmen wahrscheinlich in der homologen Reihe, bei Buttersäure deutlich ab, andeutend, daß außer der Konzentrationsverschiebung durch Hydratation des Elektrolyten auch noch andere Änderungen, jedenfalls in der Hydratation des Nichtelektrolyten zunehmend in der homologen Reihe, oder in seinen sonstigen Beziehungen zum Lösungsmittel auftreten³⁴⁾. Bei Essigsäure ist der lediglich konzentrationserhöhende Einfluß des Elektrolyten am geringsten, die Wechselwirkung der Essigsäure mit dem Lösungsmittel am stärksten, nach der Buttersäure zu tritt die konzentrationserhöhende Wirkung des Salzes stärker hervor, die Solvation der Buttersäure selber erscheint geringer. Da wir nur empirische Formeln für die Adsorption und die Oberflächenspannungs-erniedrigungen haben, gestatten sie nicht, tiefer in die Zusammenhänge einzudringen. Jeden-

³⁴⁾ V. Rothmund u. N. T. Wilsmore, Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 611—628 (1902) wiesen nach, daß z. B. die Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyt und Nichtelektrolyt gegenseitig ist.

falls können die Gleichgewichtsänderungen der Adsorption bei Salzzusatz durch Messung der Oberflächenspannungsänderung verfolgt werden.

c) Verstärkung der Adsorption von Fettsäure in Wasser an Kohle durch 2-normale binäre und ternäre Elektrolyte.

Bei den Abweichungen vom osmotischen Verhalten, bei den Löslichkeitsbeeinflussungen, den Kompressibilitätsmessungen usw. tritt immer eine charakteristische Reihenfolge auf: die einwertigen Kationen zeigen mit abnehmendem Molekulargewicht zunehmendes Abweichen vom gesetzmäßigen osmotischen Verhalten, die Löslichkeitsbeeinflussung nimmt zu usw., alle Erscheinungen deuten darauf hin, daß die Ionen mit kleinem Atomgewicht die größte Neigung zur Komplexbildung, zur Hydratation oder Solvation haben. Auch in der Hofmeister'schen Kationenreihe, die sich allerdings umkehren kann, zeigt sich, daß sich die Kationen mit zunehmendem Atomgewicht eingliedern. Man gibt dort meist die Reihe Li, Na, K, NH_4 ³⁵⁾. Das Lithium hat die größte Neigung zur Solvation, das Ammonium, das selber schon ein Komplex ist, die geringste. Die Löslichkeitserniedrigung oder die Aussalzwirkung ist beim Lithium am größten, beim Ammonium am geringsten. Die entsprechende Reihe findet sich bei den zweiwertigen Ionen mit abnehmendem Atomgewicht derart, daß die Anomalitäten im osmotischen Verhalten, die

³⁵⁾ Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie 265 (1909).

Tabelle XV.
5 g Kohle, 100 ccm Lösung.

Anfangskonzentration der Buttersäure in Mol pro Liter	Anfangskonzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter	Gleichgewichtskonzentration der Buttersäure in Mol pro Liter	Adsorbiert durch 5 g Kohle Millimol Buttersäure beob.	berechnet für reine Säure	Verstärkung
0,2318	—	0,1088	12,30*	—	—
0,2318	2 Mol Li Cl	0,0882	14,36	11,60	2,76
0,2318	2 Mol Na Cl	0,0916	14,02	11,72	2,30
0,2318	2 Mol K Cl	0,0966	13,52	11,90	1,62
0,2318	2 Mol NH_4 Cl	0,0983	13,35	11,96	1,39
0,2318	2 Mol Ca Cl_2	0,1005	13,13	12,03	1,10
	$\frac{2}{2}$				

*) Da Buttersäure der Adsorptionsgleichung $\frac{x}{m} = 4,48 c^{0,281}$ gehorcht (vgl. S. 56), hätte sich für die Gleichgewichtskonzentration $c = 0,1088$, eine Menge von 2,40 Millimol als adsorbiert berechnet, während beim obigen Versuch $\frac{12,30}{5} = 2,46$ Millimol pro g Kohle beobachtet wurde. Die Uebereinstimmung ist gut.

Eine Gleichung von der Form $\frac{x}{m} = 4,59 c^{0,281}$ hätte exakt genügt.

Löslichkeitsbeeinflussungen usw. von Ba über Sr und Ca nach Mg steigen. Wir erwarteten nach allem, daß auch die Adsorptionsverstärkung, die mit zunehmender Solvation des Elektrolyten stärker wird, in der Reihe NH_4 , K, Na, Li steigt. Am besten zur Untersuchung eignet sich die Buttersäure, die von den untersuchten drei Homologen die stärksten Ausschläge gibt.

Es wurden 100 g Buttersäure-Salz-Lösung mit 5 g Kohle geschüttelt. Die Anfangskonzentration der Buttersäurelösung war 2,04 Proz. = 0,2318-normal. Der Elektrolyt wurde in solcher Menge zugesetzt, daß die Lösung in bezug auf ihn 2-normal war. Die Tabelle XV zeigt das Resultat.

Wir sehen, daß tatsächlich die Adsorptionsverstärkung beim Lithium am stärksten ist, und daß sie allmählich über Na, K zu Ammonium abnimmt. Das CaCl_2 zeigt eine noch geringere Verstärkung der Adsorption als Ammoniumchlorid, was vielleicht mit seiner eigenen starken Adsorption zusammenhängt [vgl. P. Rona und L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. 94, 240—260 (1919)].

Etwas weniger scharf sind die Ausschläge bei der Essigsäure. Im folgenden werden die Adsorptionsverstärkungen für Essigsäure durch Elektrolyt angegeben. Es wurden 5 g Kohle auf 100 ccm Lösung angewendet.

Es seien zunächst die Adsorptionskurven für die einwertigen Kationen Li, Na, K gebracht, die als Chloride angewendet wurden.

Nach Tabelle I hat reine Essigsäure die Adsorptionskurve: $\frac{x}{m} = 2,93 c^{0,406}$. Nach Tabelle II ist die Adsorptionskurve für Essigsäure in 2-normaler Na Cl-Lösung: $\frac{x}{m} = 3,39 c^{0,417}$. Im folgenden seien die Kurven für Li Cl und K Cl gegeben.

Tabelle XVI.

Adsorption von Essigsäure aus 2-normaler Li Cl-Lösung durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 3,53 c^{0,450}$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0517	0,0212	0,61	—	3,46	0,62
0,1033	0,0538	0,99	0,520	3,69	0,95
0,2067	0,1350	1,43	0,400	3,52	1,43
0,5100	0,3967	2,27	0,429	3,44	2,33
Mittel 0,450				3,53	

Tabelle XVII.

Adsorption von Essigsäure aus 2-normaler K Cl-Lösung durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 3,16 c^{0,433}$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0517	0,0207	0,67	—	3,32	0,59
0,1033	0,0598	0,87	0,319	2,95	0,93
0,2050	0,1377	1,35	0,527	3,19	1,34
0,2533	0,1767	1,53	0,502	3,24	1,49
0,5083	0,4033	2,10	0,384	3,11	2,13
Mittel 0,433				3,16	

Wir beobachten also auch bei der Essigsäure fortschreitend Adsorptionsverstärkung mit abnehmendem Atomgewicht des einwertigen Ions, ähnlich wie bei der Buttersäure. Folgende Uebersicht beweist das:

Adsorptionskonstanten.

	k	$\frac{1}{n}$
Essigsäure rein	2,93	0,406
Essigsäure in 2-normalem Li Cl	3,53	0,450
" " 2- " Na Cl	3,39	0,417
" " 2- " K Cl	3,16	0,433

Auch bei den zweiwertigen Kationen nimmt die Adsorptionsverstärkung mit Abnahme des Atomgewichtes zu, folgende Tabellen für die Adsorption von Essigsäure aus 2-normalem MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2 deuten das an:

Tabelle XVIII.

Adsorption der Essigsäure aus 2-normaler MgCl_2 -Lösung durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 3,45 c^{0,402}$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0473	0,0178	0,59	—	2,98 ?	0,68
0,0953	0,0430	1,05	0,654	3,72	0,97
0,1920	0,1215	1,41	0,284	3,29	1,48
0,2398	0,1620	1,60	0,439	3,33	1,66
0,4797	0,3820	1,95	0,231	2,87 ?	2,34
Mittel 0,402				3,45	

Tabelle XIX.

Adsorption von Essigsäure aus 2-normaler CaCl_2 -Lösung durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 3,38 c^{0,439}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0517	0,0217	0,61	—	3,31	0,62
0,1033	0,0567	0,93	0,431	3,28	0,96
0,2050	0,1365	1,37	0,441	3,28	1,41
0,2600	0,1817	1,57	0,478	3,81	1,60
0,5117	0,4033	2,17	0,406	3,23	2,27
			Mittel 0,439	3,38	

Tabelle XX.

Adsorption von Essigsäure aus 2-normaler SrCl_2 -Lösung durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 3,38 c^{0,426}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0458	0,0163	0,59	—	3,41	0,59
0,0918	0,0615	0,61 ?	0,025 ?	2,00 ?	1,03
0,1788	0,1125	1,33	1,291 ?	3,37	1,33
0,2267	0,1512	1,51	0,429	3,38	1,51
0,4522	0,3450	2,14	0,423	3,37	2,15
			Mittel 0,426	3,38	

Tabelle XXI.

Adsorption von Essigsäure aus 2-normaler BaCl_2 -Lösung durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 3,30 c^{0,452}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0517	0,0250	0,53	—	2,81	0,62
0,1028	0,0560	0,94	0,711 ?	3,46	0,90
0,2017	0,1322	1,39	0,455	3,47	1,32
0,3933	0,2940	1,99	0,449	3,46	1,90
			Mittel 0,452	3,30	

Wir haben also folgende Uebersicht der Adsorptionskonstanten für Essigsäure in 2-normalen Lösungen der zweiwertigen Kationen:

	k	$\frac{1}{n}$
Essigsäure rein	2,93	0,406
Essigsäure in 2-normalem MgCl_2	3,45	0,402
„ „ 2- „ CaCl_2	3,38	0,439
„ „ 2- „ SrCl_2	3,38	0,426
„ „ 2- „ BaCl_2	3,30	0,452

Die Verstärkung der Adsorption der Essigsäure scheint auch hier mit abnehmendem Atomgewicht des zweiwertigen Kations zuzunehmen, wie am Anwachsen der Werte von k zu sehen ist, allerdings sind die Ausschläge nicht sehr scharf. Buttersäure wäre jedenfalls ein geeigneteres Objekt zum Nachweis der Verstärkung gewesen; wir kamen aber erst im Laufe der Untersuchung, nachdem obige Messungen abgeschlossen waren, auf diesen Befund.

d) Messungen der Oberflächenspannung von Fettsäure in 2-normalen binären und ternären Elektrolytlösungen.

Es wurden nun für die entsprechenden Säure-Salz-Mischungen auch die Oberflächenspannungserniedrigungen gemessen.

Nach Tabelle IX gilt für die Oberflächenspannungserniedrigungen $\Delta\sigma$ der reinen Essigsäure die Konzentrationsabhängigkeit: $\Delta\sigma = 10,63 c^{0,634}$. Für Essigsäure in 2-normaler NaCl -Lösung gilt $\Delta\sigma = 19,74 c^{0,787}$ (vgl. Tab. X).

Es wären noch die Erniedrigungen der Essigsäure in 2-normalen Lithium- und Kaliumchloridlösungen anzuführen.

Tabelle XXII.

Oberflächenspannung der Essigsäure in 2-normaler Lithiumchloridlösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 24,33 c^{0,862}.$$

$$\text{Temperatur: } 20,7^\circ, \sigma_{2\text{-norm. LiCl}}^{20,7^\circ} = 76,42.$$

c	σ	$\Delta\sigma$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma$ ber.
0,000	76,42	—	—	—	—
0,052	74,69	1,73	—	22,23	1,89
0,103	72,48	3,94	1,189	27,88	3,44
0,207	69,74	6,68	0,761	26,00	6,25
0,510	64,55	11,87	0,637	21,21	13,62
			Mittel 0,862	24,33	

Tabelle XXIII.

Oberflächenspannung der Essigsäure in 2-normaler Kaliumchloridlösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 17,60 c^{0,747}.$$

$$\text{Temperatur: } 19,7^\circ, \sigma_{2\text{-norm. KCl}}^{19,7^\circ} = 76,32.$$

c	σ	$\Delta\sigma$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma$ ber.
0,000	76,32	—	—	—	—
0,052	74,34	1,98	—	17,97	1,94
0,103	73,21	3,11	0,662	16,95	3,23
0,205	71,18	5,14	0,733	16,79	5,39
0,253	70,04	6,28	0,947 ?	17,52	6,31
0,508	64,99	11,33	0,847	18,78	10,62
			Mittel 0,747	17,60	

Für die einwertigen Ionen bekommen wir die folgende Uebersicht der Konstanten für die Oberflächenspannungserniedrigung Fettsäure-Salzlösung gegenüber den Salzlösungen.

Oberflächenspannungserniedrigungen der Essigsäure in Alkalisalzlösung gegenüber den reinen Elektrolytlösungen.

	k	$\frac{1}{n}$
Essigsäure rein	10,63	0,634
Essigsäure in 2-normalem LiCl	24,33	0,862
„ „ 2- „ NaCl	19,74	0,787
„ „ 2- „ KCl	17,60	0,747

Auch die Oberflächenspannungserniedrigung nimmt ähnlich wie die Adsorptionsverstärkung durch Zusatz von 2-normalen Lösungen von einwertigen Kationen (vgl. S. 62) zu.

Tabelle XXIV.

Oberflächenspannung der Essigsäure in 2-normaler MgCl₂-Lösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 19,90 c^{0,877}.$$

$$\text{Temperatur: } 18,2^\circ, \sigma_{2\text{-norm. MgCl}_2}^{18,2^\circ} = 74,78.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	74,78	—	—	—	—
0,047	73,84	0,94	—	13,65 ?	1,37
0,095	72,74	2,04	1,106	16,03	2,53
0,192	69,10	5,68	1,462	24,15	4,68
0,242	68,80	5,98	0,223	20,77	5,73
0,472	65,12	9,66	0,716	18,65	10,31
			Mittel 0,877	19,90	

Tabelle XXV.

Oberflächenspannung der Essigsäure in 2-normaler CaCl₂-Lösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 18,42 c^{0,815}.$$

$$\text{Temperatur: } 20,6^\circ, \sigma_{2\text{-norm. CaCl}_2}^{20,6^\circ} = 74,88.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	74,88	—	—	—	—
0,052	73,36	1,52	—	17,00	1,65
0,103	71,93	2,95	0,958	18,76	2,90
0,205	69,54	5,34	0,866	19,43	5,06
0,260	68,60	6,28	0,682	18,83	6,15
0,512	64,41	10,47	0,755	18,08	10,67
			Mittel 0,815	18,42	

Tabelle XXVI.

Oberflächenspannung der Essigsäure in 2-normaler SrCl₂-Lösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 20,29 c^{0,719}.$$

$$\text{Temperatur: } 19,65^\circ, \sigma_{2\text{-norm. SrCl}_2}^{19,65^\circ} = 76,35.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	76,35	—	—	—	—
0,046	76,28	0,07	—	—	2,21
0,092	72,54	3,81	—	21,21	3,64
0,179	70,65	5,70	0,604	19,65	5,88
0,227	69,36	6,99	0,860	20,32	6,98
0,452	65,07	11,28	0,693	19,96	11,47
			Mittel 0,719	20,29	

Tabelle XXVII.

Oberflächenspannung der Essigsäure in 2-normaler BaCl₂-Lösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 16,94 c^{0,878}.$$

$$\text{Temperatur: } 20,2^\circ, \sigma_{2\text{-norm. BaCl}_2}^{20,2^\circ} = 75,13.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	75,13	—	—	—	—
0,052	74,09	1,04	—	14,01	1,26
0,103	73,13	2,00	0,951	14,74	2,30
0,202	70,23	4,90	1,330 ?	19,98	4,15
0,393	66,74	8,39	0,805	19,04	7,47
			Mittel 0,878	16,94	

Für die zweiwertigen Ionen bekommen wir folgende Uebersicht der Konstanten:

Oberflächenspannungserniedrigungen der Essigsäure in Erdalkalisalzlösungen gegenüber den reinen Elektrolytlösungen.

	k	$\frac{1}{n}$
Essigsäure rein	10,63	0,634
Essigsäure in 2-normalem MgCl ₂	19,90	0,877
„ „ 2- „ CaCl ₂	18,42	0,815
„ „ 2- „ SrCl ₂	20,29	0,719
„ „ 2- „ BaCl ₂	16,94	0,878

Das Ausschlagen der zweiwertigen Kationen ist weniger deutlich als das der einwertigen. Auch hier ist im allgemeinen die Tendenz, daß mit steigendem Atomgewicht des zweiwertigen Kations die Oberflächenspannungserniedrigung gegenüber der Elektrolytlösung abnimmt, wie am Sinken der k-Werte, allerdings nur in allgemeinen Zügen, zu beobachten ist. Die zweiwertigen Kationen verstärken die Oberflächen-

spannungserniedrigung nicht wesentlich kräftiger als die einwertigen Kationen. SrCl_2 und Essigsäure fallen etwas aus der Reihe heraus. Die Messung der statischen Oberflächenspannung bei den Erdalkalimetallen ist experimentell schwierig, weil Einwirkung der Kohlensäure der Luft hier infolge Bildung unlöslicher Carbonathäutchen besonders stört. In großen Um-

rissen geht die Stärke der Adsorption der Essigsäure an Blutkohle in Salzlösungen den Größen der Oberflächenspannungserniedrigungen durch Salze parallel. Im folgenden seien die k -Werte aus den empirischen Gleichungen für die Größe der Adsorptionen und für die Größe der Oberflächenspannungserniedrigung einander gegenübergestellt:

Tabelle XXVIII.

Stärke der Adsorption von Fettsäure an Blutkohle, gemessen am Werte k der Gleichung: $\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$		Oberflächenspannungserniedrigung der Fettsäure, gemessen am Werte k der Gleichung: $\Delta\sigma = kc^{\frac{1}{n}}$	
Essigsäure rein	2,93		10,63
Essigsäure in 2-normalem LiCl { einwertige }	3,53		24,33
„ „ 2- „ NaCl { Kationen }	3,39		19,74
„ „ 2- „ KCl { Kationen }	3,16		17,60
Essigsäure in 2-normalem MgCl ₂ { zweiwertige }	3,45		19,90
„ „ 2- „ CaCl ₂ { Kationen }	3,38		18,42
„ „ 2- „ SrCl ₂ { Kationen }	3,38		20,29
„ „ 2- „ BaCl ₂ { Kationen }	3,30		16,94
Propionsäure rein (Tabelle III)	4,02		27,68 (Tabelle X)
„ in 2-normalem NaCl (Tabelle IV)	4,98		48,54 (Tabelle XI)
Buttersäure rein (Tabelle V)	4,48		38,08 (Tabelle XII)
„ in 2-normalem NaCl (Tabelle VI)	6,40		77,93 (Tabelle XIII)

Die Differenz der Konstanten k der Fettsäure-Salz-Lösungen einerseits, der Fettsäure-

Wasser-Lösungen andererseits gibt die eigentliche Verstärkung durch Salzzusatz.

Tabelle XXIX.

Verstärkung der Adsorption der Fettsäure an Kohle durch Salz	Verstärkung der Oberflächenspannungserniedrigung der Fettsäure durch Salz	Verhältnis Oberflächenspannungserniedrigung zu Verstärkung der Adsorption
gemessen an der Differenz der Konstanten: $k\text{-Säure-Salz} - k\text{-Säure}$		
Essigsäure in 2-normalem LiCl . 0,60	13,70	22,8
„ „ 2- „ NaCl . 0,46	9,11	19,8
„ „ 2- „ KCl . 0,23	6,97	30,3 ?
Essigsäure in 2-normalem MgCl ₂ . 0,52	9,27	17,8
„ „ 2- „ CaCl ₂ . 0,45	7,79	17,3
„ „ 2- „ SrCl ₂ . 0,45	9,66	21,5
„ „ 2- „ BaCl ₂ . 0,37	6,31	17,1
Propionsäure in 2-normalem NaCl 0,96	20,86	21,7
Buttersäure in 2-normalem NaCl . 1,92	39,85	20,8
		Mittel <u>19,9</u>

Tabelle XXX.

Adsorptionskonstante k berechnet	Adsorptions- konstante k beobachtet	Differenz Berechnung – Beobachtung
Essigsäure in 2-normalem Li Cl . 3,62	3,53	+ 0,09
„ „ 2- „ Na Cl . 3,39	3,39	+ 0,00
„ „ 2- „ K Cl . 3,28	3,16	+ 0,12
Essigsäure in 2-normalem Mg Cl ₂ . 3,40	3,45	– 0,05
„ „ 2- „ Ca Cl ₂ . 3,32	3,38	– 0,06
„ „ 2- „ Sr Cl ₂ . 3,42	3,38	+ 0,04
„ „ 2- „ Ba Cl ₂ . 3,25	3,30	– 0,05
Propionsäure in 2-normalem Na Cl . 5,07	4,98	+ 0,09
Buttersäure in 2-normalem Na Cl . 6,48	6,40	+ 0,08

Das Verhältnis der Verstärkung der Oberflächenspannungserniedrigung zur Adsorptionsverstärkung ist in den untersuchten Kombinationen mit 2-normalen Elektrolytlösungen ziemlich konstant. Nur Essigsäure in 2-normaler KCl-Lösung weicht etwas ab, vielleicht weil ein Versuchsfehler vorliegt. Wir können schließen, daß Salzzusatz proportional der Vergrößerung der Oberflächenspannungserniedrigung die Adsorption verstärkt. Bezeichnen wir mit k (aus

der bekannten Gleichung $\frac{x}{m} = k c^{\frac{1}{n}}$) die Konstante der Adsorption von Fettsäure bei Gegenwart von 2-normaler Elektrolytlösung, mit k_F die gleiche Konstante der Adsorption ohne Elektrolyt, mit $\Delta\sigma$ die Verstärkung der Oberflächenspannungserniedrigung durch den Elektrolyten, gemessen durch die Differenz der Konstanten der entsprechenden Isothermen, so gilt:

$$k = k_F + \frac{\Delta\sigma}{19,9}.$$

Aus Oberflächenspannungsmessungen können wir für unsere Lösungen die Adsorptionsver-

stärkungen nach dieser Formel für die Fettsäure vorausberechnen.

Wir sehen aus Tab. XXX, daß die beobachteten Werte sehr gut übereinstimmen mit den für die Adsorption unter der Annahme berechneten Werten, daß die Adsorptionsverstärkung proportional der Vergrößerung der Oberflächenspannungserniedrigung erfolgt.

e) Einfluß von variablen Elektrolytkonzentrationen auf die Adsorptionsverstärkung von Fettsäure an Kohle.

Bisher wurden alle Salze in gleichbleibender Konzentration von 2-normal Lösung angewendet. Wir haben nun auch einige vorläufige Versuche durchgeführt, in denen die Konzentration des Elektrolyten variiert wurde. Adsorptionsverstärkung und Oberflächenspannungserniedrigung stehen im bestimmten gesetzmäßigen Zusammenhang. Die Elektrolyte erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers nahezu proportional ihrer Konzentration³⁶⁾. Wir maßen Kochsalzlösungen steigender Konzentration bei 19,7° und fanden:

Tabelle XXXI.

	Oberflächen- spannung berechnet
Oberflächenspannung H ₂ O	72,57 Dynen
„ H ₂ O + 1-normal Na Cl	74,62 „
„ H ₂ O + 2-normal Na Cl	77,12 „
„ H ₂ O + 3-normal Na Cl	79,09 „
„ H ₂ O + 4-normal Na Cl	81,55 „

Die Werte „Oberflächenspannung berechnet“ sind nach der Formel: $\sigma_{NaCl} = \sigma_{H_2O} (1 + kc)$ ermittelt, wobei ist: σ_{NaCl} die Oberflächenspannung des Kochsalzes, σ_{H_2O} die des Wassers bei 19,7°, c die Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter, $k = 0,031$.

Nunmehr wurden die Essigsäurelösungen, die 0,1241-normal waren, bei 19,7° in Kochsalzlösungen von steigender Konzentration

³⁶⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 61- (1909). Die Abhängigkeit gilt nicht absolut streng.

Tabelle XXXII.

						Oberflächen- spannung berechnet
Oberflächenspannung	H ₂ O + 0,1241-normal Essigsäure				70,70 Dynen	—
"	H ₂ O + 0,1241-n Essigsäure + 1-normal NaCl				71,61 "	72,15
"	H ₂ O + 0,1241-n " + 2- " NaCl				73,30 "	73,60
"	H ₂ O + 0,1241-n " + 3- " NaCl				75,03 "	75,05
"	H ₂ O + 0,1241-n " + 4- " NaCl				76,51 "	76,50

gemessen, und es wurden die Werte der Tabelle XXXII gefunden. —

Die Berechnung geschah nach der linearen Gleichung:

$$\sigma_{\text{Essigs} + \text{NaCl}} = \sigma_{\text{Essigs}} (1 + k'c).$$

k' ist gleich 0,0205.

Da beide Gleichungen innerhalb der Fehlergrenzen solcher Messungen linear verlaufen, deutet das an, daß jeder Kochsalzzusatz die Oberflächenspannung der Essigsäure innerhalb der untersuchten Konzentrationen für die Salzlösung jedesmal um den der Salzkonzentration

proportionalen Betrag erniedrigt. Nach den vorhergehenden Erörterungen sollte also die Verstärkung annähernd proportional dem Salzzusatz anwachsen. Wir haben das zunächst für verdünnte Elektrolytlösungen geprüft. Da Essigsäure zu schwache Ausschläge gibt, arbeiteten wir zunächst mit Propionsäure. Die Ausgangskonzentrationen der Fettsäure wurden genau, die Gleichgewichtskonzentrationen der Fettsäure damit annähernd konstant gehalten, die Elektrolytkonzentrationen wurden variiert.

Tabelle XXXIII.

Adsorption von Propionsäure durch Kohle bei Gegenwart von wechselnden Mengen von Kochsalz. 100 ccm Lösung + 5 g Blutkohle.

1	2	3	4	5	6
NaCl, Mol pro Liter	Propionsäure, Mol pro Liter. Anfangskonzentration	Propionsäure, Mol pro Liter, Gleichgewichtskonzentration	Durch 5 g Kohle aus reiner Propionsäure adsorbierte Millimol Propionsäure bei gleicher Gleichge- wichtskonzentration	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Propionsäure beobachtet (bei Salzzusatz)	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Propionsäure berechnet (bei Salzzusatz)
c			Q_0	$Q_1 \text{ beob.}$	$Q_1 \text{ ber.}$
0,000	0,0948	0,0358	5,90	5,90	5,90
0,100	0,0948	0,0358	5,90	5,90	5,94
0,200	0,0948	0,0355	5,88	5,93	5,95
0,250	0,0948	0,0353	5,87	5,95	5,96
0,375	0,0948	0,0347	5,83	6,01	5,96
0,500	0,0948	0,0349	5,85	5,99	6,03
1,000	0,0948	0,0335	5,74	6,13	6,09
2,000	0,0948	0,0311	5,58	6,37	6,28

In der Tabelle stehen in:

Vertikalspalte 1: Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter;

Vertikalspalte 2: Anfangskonzentration an Propionsäure in Mol pro Liter;

Vertikalspalte 3: Gleichgewichtskonzentration an Propionsäure, nachdem 100 ccm-Lösung mit 5 g Kohle bei Gegenwart des Elektrolyten geschüttelt wurden;

Vertikalspalte 4: Die adsorbierten Mengen Propionsäure, die zur Gleichgewichtskonzentration (in der 3. Spalte angegeben) gehören würden, wenn kein Elektrolyt zugegen gewesen wäre. Die Berechnung der adsorbierten Menge geschah nach der Adsorptionsformel:

$$\frac{x}{m} = 4,58 c^{0,407},$$

wobei $\frac{x}{m}$ die von 1 g Kohle adsorbierte Menge Propionsäure in Millimol ist. Da 5 g Kohle verwendet wurden, muß $\frac{x}{m}$ mit 5 multipliziert werden. Diese Zahlen stehen in der 4. Spalte.

Vertikalspalte 5: Die durch 5 g Kohle bei Gegenwart von Elektrolyt in Konzentrationen, wie sie die 1. Spalte angibt, tatsächlich beobachteten verstärkten adsorbierten Mengen von Propionsäure in Millimol;

Vertikalspalte 6: Die für 5 g Kohle bei Gegenwart des Elektrolyten berechneten Millimole Propionsäure. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme, daß die Verstärkung proportional der Konzentration des Elektrolyten erfolgt. Bedeutet c die Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter, Q_0 die von 5 g Kohle ohne Elektrolytzusatz adsorbierte Menge Propionsäure in Millimol (Zahlen der Spalte 4), Q_1 die bei Elektrolytzusatz von der gleichen Menge Kohle adsorbierte Menge Propionsäure in Millimol, so gilt:

$$Q_1 = Q_0 + k c.$$

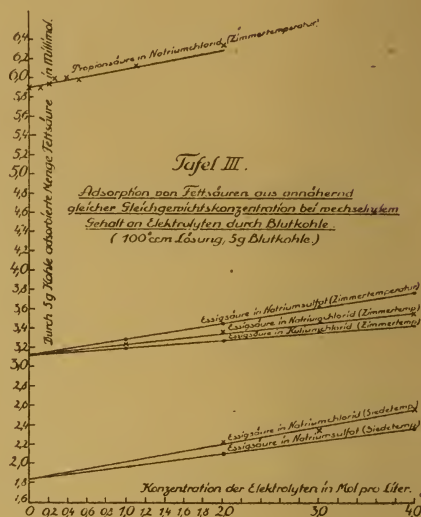
Der Wert von k ist 0,35, so daß die Gleichung lautet:

$$Q_1 = Q_0 + 0,35 c,$$

gültig für Propionsäuregleichgewichtskonzentration von 0,03 bis 0,04 normal.

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist genügend. Ein Minimum der adsorbierten Menge Fettsäure, wie es bei bestimmten Konzentrationen ($1/20$ bis $1/2$ normal Elektrolytzusatz) E. Abderhalden und A. Fodor³⁷⁾ für Leuzin usw. fanden, konnten wir für Propionsäure bisher nicht nachweisen. Die Werte für die Zunahme der adsorbierten Menge Propionsäure (in Millimol

pro g Kohle) mit der Zunahme der Konzentration des Elektrolyten sind in Tafel III eingetragen.



Es wurde ferner die Adsorption von Buttersäure durch 5 g Blutkohle bei Gegenwart von wechselnden Mengen von KCl in Gleichgewichtskonzentrationen von ca. 0,08-normal für Buttersäure gemessen.

Tabelle XXXIV.

Adsorption von Buttersäure durch Kohle bei Gegenwart von wechselnden Mengen von KCl. 100 ccm-Lösung + 5 g Blutkohle.

1	2	3	4	5	6
KCl, Mol pro Liter	Buttersäure, Mol pro Liter. Anfangskonzentration	Buttersäure, Mol pro Liter. Gleichgewichtskonzentration	Durch 5 g Kohle aus reiner Buttersäure adsorbierte Millimol Buttersäure bei gleicher Gleichgewichtskonzentration	Durch 5 g Kohle adsorbierte Millimol Buttersäure beobachtet (bei Salzzusatz)	Durch 5 g Kohle adsorbierte Millimol Buttersäure berechnet (bei Salzzusatz)
c			Q_0	Q_1 beob.	Q_1 ber.
0,000	0,1990	0,0841	11,49	11,49	11,49
0,100	0,1990	0,0836	11,48	11,54	11,53
0,150	0,1990	0,0832	11,46	11,58	11,54
0,250	0,1990	0,0826	11,44	11,64	11,57
0,375	0,1990	0,0824	11,43	11,66	11,63
0,500	0,1990	0,0819	11,41	11,68	11,68

Die Berechnung der Zahlen der 6. Spalte geschah hier nach der Formel:

$$Q_1 = Q_0 + 0,54 c$$

(geprüft für ca. 0,08-normale Buttersäure), wobei wiederum bedeuten:

³⁷⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, Koll.-Zeitschr. 27, 54 (1920). Unsere Destillationsversuche scheinen anzudeuten, daß solche Minima vorhanden, aber häufig schwer bei maximaldispersen Systemen nachzuweisen sind.

Q_1 = adsorbierte Menge von Buttersäure bei Elektrolytzusatz,

Q_0 = adsorbierte Menge von Buttersäure ohne Elektrolytzusatz bei entsprechender Gleichgewichtskonzentration,

c = Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter.

Die Zahlen der 5. Spalte werden nach der Gleichung: $\frac{x}{m} = 4,61c^{0,281}$ berechnet. Die

Werte für $\frac{x}{m}$, der von 1 g Kohle adsorbierten Menge Buttersäure, sind mit 5 multipliziert.

Es wurden nun noch Versuche mit Essigsäure und steigenden Mengen von Elektrolytlösungen ausgeführt, wobei die Salzkonzentration bis auf 4- resp. 5-normal gesteigert wurden.

Die Versuche waren so angestellt, daß mit einer gleichen Ausgangslösung von 100 ccm meist 0,055-normal Essigsäure, die steigende Mengen von Elektrolytlösung enthielt, 5 g Kohle geschüttelt wurden. Die Gleichgewichtskonzentrationen für Essigsäure waren annähernd dieselben, ca. 0,02-normal.

Tabelle XXXV.

Adsorption von Essigsäure durch Kohle bei Gegenwart von wechselnden Mengen von Kochsalz.

1	2	3	4	5	6
NaCl, Mol pro Liter	Essigsäure, Mol pro Liter Anfangskonzentration	Essigsäure, Mol pro Liter Gleichgewichtskonzentration	Durch 5 g Kohle aus reiner Essigsäure adsorbierte Millimol Essigsäure bei gleicher Gleichgewichts- konzentration Q_0	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure beobachtet (bei Salzzusatz) Q_1 beob.	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure berechnet (bei Salzzusatz) Q_1 ber.
c					
0,00	0,0550	0,0237	3,13	3,13	3,13
1,00	0,0550	0,0226	3,07	3,24	3,25
2,00	0,0550	0,0213	3,00	3,37	3,35
3,00	0,0550	0,0203	2,94	3,47	3,47
4,00	0,0550	0,0193	2,88	3,57	3,58
5,00	0,0550	0,0183	2,82	3,67	3,70

Die Zahlen der Spalte 5 wurden für die Adsorption der reinen Essigsäure nach der Formel $2,86c^{0,406}$ berechnet. Nach der gleichen Formel wurde auch in folgenden Fällen für Essigsäure gerechnet.

Die Berechnung der Zahlen der 6. Vertikalspalte, also die Berechnung der verstärkten Adsorption, geschah nach der Gleichung:

$$Q_1 = Q_0 + 0,175c,$$

gültig für ca. 0,02-normale Essigsäurelösungen.

Tabelle XXXVI. Adsorption von Essigsäure durch Kohle bei Gegenwart von wechselnden Mengen von KCl.

1	2	3	4	5	6
KCl, Mol pro Liter	Essigsäure, Mol pro Liter Anfangs- konzentration	Essigsäure, Mol pro Liter Gleichgewichts- konzentration	Durch 5 g Kohle aus reiner Essigsäure adsorbierte Millimol Essigsäure bei gleicher Gleichgewichts- konzentration Q_0	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure beobachtet (bei Salzzusatz) Q_1 beob.	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure berechnet (bei Salzzusatz) Q_1 ber.
c					
0,00	0,0550	0,0237	3,13	3,13	3,13
1,00	0,0550	0,0230	3,09	3,20	3,21
2,00	0,0550	0,0220	3,04	3,30	3,29
3,00	0,0550	0,0212	2,99	3,38	3,36
4,00	0,0550	0,0205	2,95	3,45	3,45

Die Berechnung der Zahlen der 6. Vertikalspalte geschah nach der Gleichung:

$$Q_1 = Q_0 + 0,124c,$$

geprüft für ca. 0,02-normale Essigsäurelösungen.

Tabelle XXXVII.

Adsorption von Essigsäure durch Kohle bei Gegenwart von wechselnden Mengen Na_2SO_4 .

1	2	3	4	5	6
Na_2SO_4 , Mol pro Liter	Essigsäure, Mol pro Liter Anfangs- konzentration	Essigsäure, Mol pro Liter Gleichgewichts- konzentration	Durch 5 g Kohle aus reiner Essigsäure adsorbierte Millimol Essigsäure bei gleicher Gleichgewichts- konzentration Q_0	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure beobachtet (bei Salzzusatz) Q_1 beob.	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure berechnet (bei Salzzusatz) Q_1 ber.
c					
0,00	0,0550	0,0237	3,13	3,13	3,13
1,00	0,0550	0,0246	3,04	3,29	3,29
2,00	0,0550	0,0255	2,95	3,45	3,46
3,00	0,0550	0,0266	2,84	3,63	3,60

Die Berechnung der Zahlen der 6. Vertikalspalte geschah nach der Gleichung:

$$Q_1 = Q_0 + 0,254c,$$

geprüft für ca. 0,025-normale Essigsäurelösungen.

In allen Fällen bestätigt sich auch bei Essigsäure, daß die Vermehrung der adsorbierten Mengen der Fettsäure durch Salzzusatz proportional der Konzentration des Salzzusatzes erfolgt (geprüft bei Konzentrationen von 1-normaler bis zu 5-normaler Salzlösung.)

Es zeigt sich auch bei diesen Messungen, daß Natrium einen stärkeren Einfluß auf die Adsorptionsverstärkung hat wie Kalium. Der Vergleich zwischen NaCl und Na₂SO₄ läßt erkennen, daß bei Zimmertemperatur das SO₄-Anion wirksamer als das Cl-Anion ist. In der Literatur findet man gerade bezüglich der Stellung dieser beiden Anionen häufig verschiedene Angaben. Es scheint, daß die Wirksamkeit beider sich mit der Temperatur verschiebt. Während in der Kälte SO₄ wirksamer ist als Cl, kehrt sich das Verhältnis bei höheren Temperaturen um. Wir machten noch einige

Versuche mit Essigsäure und Salzlösungen bei der Siedetemperatur der Gemische. Im allgemeinen ist die Adsorption wenig von der Temperatur abhängig, immerhin machen sich Temperaturdifferenzen von 80° und mehr bemerkbar. Die Siedepunkte der Gemische sind auch verschieden, doch sind die Differenzen nicht so groß, daß sie bei der Unempfindlichkeit der Adsorptionen gegen Temperaturänderungen einen merkbaren Einfluß hätten.

Die Chloride sieden etwas höher als die Sulfate; es wäre also, wenn nur der Einfluß der Temperatur sich geltend machte vom Chlorid ein stärkerer Rückgang der Adsorption gegenüber Zimmertemperatur zu erwarten als vom Sulfat. Es nimmt aber die Adsorption beim Sulfatzusatz trotz niedriger Siedetemperatur stärker ab, so daß jetzt das Chlorid stärkere Adsorption als das Sulfat verursacht.

Die Versuche wurden so angestellt, daß die Lösungen 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht wurden. Dann wurde sehr rasch filtriert und die ersten ccm nach erfolgter Durchfeuchtung des Filters zur Titration verwandt.

Tabelle XXXVIII.

Adsorption von Essigsäure durch Kohle bei Gegenwart wechselnder Mengen von Kochsalz. (Siedetemperatur).

1	2	3	4	5	6
NaCl, Mol pro Liter	Essigsäure, Mol pro Liter Anfangs- konzentration	Essigsäure, Mol pro Liter Gleichgewichts- konzentration	Durch 5 g Kohle aus reiner Essigsäure adsorbierte Millimol Essigsäure bei gleicher Gleichgewichts- konzentration	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure beobachtet (bei Salzzusatz)	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure berechnet (bei Salzzusatz)
c			Q ₀	Q ₁ beob.	Q ₁ ber.
0,00	0,0577	0,0394	1,83	1,83	1,83
2,00	0,0577	0,0354	1,75	2,23	2,19
3,00	0,0577	0,0343	1,73	2,34	2,39
4,00	0,0577	0,0321	1,68	2,56	2,56

Die Zahlen der Spalte 4 sind nach der Adsorptionsgleichung: $\frac{x}{m} = 1,36 c^{0,406}$ für reine Essigsäure beim Sieden berechnet. $\frac{x}{m}$ wurde mit 5 multipliziert. Die Adsorptionsverstärkung

beim Sieden für NaCl berechnet sich nach der Gleichung: $Q_1 = Q_0 + 0,221c$, geprüft für ca. 0,03-normale Essigsäure.

Die Adsorption von Essigsäure in siedender Lösung bei Gegenwart von wechselnden Mengen von Natriumsulfat ergab:

Tabelle XXXIX.

Adsorption von Essigsäure durch Kohle bei Gegenwart wechselnder Mengen von Natriumsulfat. (Siedetemperatur).

1	2	3	4	5	6
Na ₂ SO ₄ , Mol pro Liter	Essigsäure, Mol pro Liter Anfangs- konzentration	Essigsäure, Mol pro Liter Gleichgewichts- konzentration	Durch 5 g Kohle aus reiner Essigsäure adsorbierte Millimol Essigsäure bei gleicher Gleichgewichts- konzentration	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure beobachtet (bei Salzzusatz)	Durch 5 g Kohle ad- sorbierte Millimol Essigsäure berechnet (bei Salzzusatz)
c			Q ₀	Q ₁ beob.	Q ₁ ber.
0,00	0,0577	0,0394	1,83	1,83	1,83
2,00	0,0577	0,0368	1,78	2,09	2,10
4,00	0,0577	0,0339	1,72	2,38	2,36

Die Zahlen der Spalte 6 sind nach der Gleichung berechnet:

$$Q_1 = Q_0 + 1,60 c,$$

geprüft für ca. 0,035-normale Essigsäure.

Aus den vorliegenden Versuchen können wir folgern, daß die Verstärkung der Adsorption proportional der Konzentration des Elektrolytzusatzes innerhalb gewisser Grenzen anwächst.

f) Schlußfolgerungen aus den Versuchen mit Fettsäuren.

Aus den Versuchen über die Adsorption von Fettsäuren durch Blutkohle bei Gegenwart von Neutralsalzen läßt sich zusammenfassend schließen:

1. Das Adsorptionsgleichgewicht Fettsäure in wässriger Lösung und Tierkohle wird durch Neutralsalzzusatz derart verschoben, daß bei Gegenwart von Neutralsalz von der Fettsäure mehr adsorbiert wird als in reiner wässriger Lösung (Adsorptionsverstärkung durch Neutralsalz.)

2. 2-normale Lösungen von LiCl, NaCl, KCl oder MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ oder Na₂SO₄ vermehren die durch Tierkohle adsorbierte Menge Fettsäure, verglichen mit der aus reinen wässrigen Fettsäurelösungen adsorbierten Menge. Die Verstärkung der Adsorption von Fettsäure durch Salz nimmt in der Reihe der einwertigen resp. der zweiwertigen Kationen mit abnehmendem Atomgewicht des Kations zu. Von den Anionen der Salze verstärkt bei Zimmertemperatur SO₄-Anion stärker als Cl Anion, bei Siedetemperatur kehrt sich die gegenseitige Stellung von SO₄ und Cl um, so daß dann Cl-Anion mehr die Adsorption verstärkt als SO₄-Anion.

3. Die Adsorption von Fettsäure durch Blutkohle erscheint durch Zusatz von Neutralsalz gesteigert, verglichen mit der Adsorption von Fettsäure der gleichen Gleichgewichtskonzentration im reinen Wasser. Analog ist auch an der Grenzfläche Lösung-Luft die Oberflächenspannungserniedrigung der Fettsäure-Salzlösung gegenüber Salzlösung größer als die Oberflächenspannungserniedrigung von reinen wässrigen Fettsäurelösungen gegenüber Wasser.

Die Oberflächenspannungserniedrigungen der untersuchten Lösungen an der Grenzfläche Lösung-Luft laufen parallel mit den an der Grenzfläche Lösung-Kohle adsorbierten Mengen von Fettsäure. Aus den Messungen der Oberflächenspannung Lösung-Luft kann man für die Fettsäuren die Adsorption ohne oder mit Salzzusatz annähernd errechnen.

4. Die bisher untersuchten Salzzusätze wirken auf Adsorption und Oberflächenspannungserniedrigung zunehmend verstärkend mit dem zunehmenden Gehalt an C-Atomen in der homologen Fettsäurereihe.

5. Die Konzentration der Fettsäure in Lösung steht mit der an Kohle adsorbierten Menge Fettsäure nach der

bekannten Adsorptionsformel: $\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$

im Gleichgewicht³⁸⁾, die Oberflächenspannungserniedrigung gehorcht einer entsprechenden Exponentialformel. Bei Salzzusatz von gleichbleibender Konzentration ist die Konstante für die untersuchten Salze größer als in reiner wässriger Lösung der Fettsäure, der Wert von $\frac{1}{n}$ ist ebenfalls um ein Geringes vergrößert. Die Adsorptionskurven sind daher bei niederen variablen Fettsäurekonzentrationen mit und ohne gleichbleibend konzentriertes Salz annähernd affin, doch scheint mit zunehmender Konzentration der Fettsäure die Adsorption durch einen Salzzusatz von gleichbleibender Konzentration zunehmend verstärkt zu werden. Entsprechendes gilt für die Änderungen der Oberflächenspannung Lösung-Luft.

6. Das in variabler Konzentration zugesetzte Neutralsalz vermehrt die Adsorption einer Fettsäure von gleichbleibender Konzentration an Kohle um einen Betrag proportional der Salzkonzentration. Die Oberflächenspannungserhöhung der Neutralsalze

³⁸⁾ $\frac{x}{m} =$ Millimol Fettsäure, adsorbiert durch 1 g Kohle; c Gleichgewichtskonzentration der Fettsäure; k und $\frac{1}{n}$ empirische Konstanten.

ist innerhalb bestimmter Konzentrationen annähernd proportional der Konzentration des Salzes gesteigert, so daß die Oberflächenspannungserniedrigung, die eine Fettsäure von konstanter Konzentration als Lösungsmittel bewirkt, durch Salzzusatz jedesmal um einen der Konzentration des Zusatzes entsprechenden Betrag verstärkt erscheint.

7. Es ist für den Fall Fettsäure-Salzlösung der experimentelle Nachweis erbracht, daß eine Adsorptionsverstärkung eintreten kann, wenn der eine Stoff die Oberflächenspannung Lösung-Luft erhöht, während sie der andere erniedrigt. Der die Oberflächenspannung erniedrigende Stoff wird stärker adsorbiert, als es ohne Zusatz des erhöhenden Stoffes der Fall sein würde. Ob Salze, z. B. Nitrate oder Rhodanide, auch adsorptionsvermindernd auf Fettsäureadsorption einwirken können, muß noch geprüft werden. Das Verhalten der Salze selber in Bezug auf ihre Adsorption an Kohle in Gemischen mit Nichtelektrolyten wurde bereits von L. Michaelis und P. Rona³⁹⁾ studiert.

4. Untersuchungen über Adsorptionsverstärkung in Azeton-Kochsalzlösungen.

Um zu prüfen, ob sich die Adsorptionsverstärkung außer bei Fettsäuren auch bei anderen organischen Stoffen nachweisen lasse, wurden wässrige Azetonlösungen ohne und mit Kochsalzzusatz mit Blutkohle geschüttelt. Verwendet wurden 100 ccm Lösung und 5 g Blutkohle. Das Azeton wurde als Jodoform nach Krämer bestimmt und der Jodüberschuß wurde zurücktitriert⁴⁰⁾. Die folgenden Tabellen bringen das Resultat.

Es tritt also auch beim Azeton eine nachweisbare Verstärkung der Adsorption beim Zusatz von 2-normalem Kochsalz ein. Auch bei diesen Versuch liegen echte Gleichgewichte vor, was folgende Versuche erweisen:

Versuch 1. 100 ccm Lösung mit 2,717 Proz. Azeton (0,4684-normal) wurden in 2-normaler

³⁹⁾ L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 94, 240—260 (1919).

⁴⁰⁾ G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 2, 473 (Berlin 1900).

Tabelle XL.

Adsorption von Azeton in wässriger Lösung durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 3,59 c^{0,489 \ 41)}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0493	0,0215	0,56	—	3,66	0,55
0,0986	0,0535	0,90	0,520	3,77	0,86
0,2007	0,1357	1,30	0,395	3,45	1,36
0,2476	0,1731	1,49	0,560	3,51	1,52
0,4986	0,3869	2,23	0,501	3,55	2,26
			Mittel 0,489	3,59	

Tabelle XLI.

Adsorption von Azeton aus 2-normalem NaCl durch Blutkohle.

$$\text{Gleichung: } \frac{x}{m} = 4,10 c^{0,482}.$$

a	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0501	0,0197	0,61	—	4,05	0,62
0,0978	0,0482	0,99	0,541	4,27	0,95
0,1955	0,1219	1,47	0,426	4,05	1,49
0,2465	0,1630	1,67	0,440	4,00	1,71
0,4956	0,3680	2,55	0,520	4,13	2,53
			Mittel 0,482	4,10	

Kochsalzlösung mit 5 g Blutkohle bei Zimmertemperatur 100 mal geschüttelt und sofort filtriert. Es wurden von 5 g Kohle 0,704 g Azeton = 12,14 Millimol Azeton adsorbiert, also pro g Kohle 2,43 Millimol Azeton, die mit 100 ccm 0,3470-normalem Azeton im Gleichgewicht standen.

Versuch 2. Es wurden 50 ccm einer doppelt konzentrierten Ausgangslösung mit 5,434 Proz. Azeton (0,9369-normal) in 4-normalem NaCl mit 5 g Kohle bei Zimmertemperatur 100 mal geschüttelt, dann mit 50 ccm Wasser verdünnt, wieder 100 mal geschüttelt und schließlich filtriert. Es wurden jetzt von 5 g Kohle 0,730 g Azeton = 12,59 Millimol adsorbiert, also pro g Kohle 2,52 Millimol, die mit 100 ccm 0,3425-normalem Azeton im Gleichgewicht waren.

⁴¹⁾ Die Bedeutung der Buchstaben siehe S. 55; L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 15, 202 (1909) fanden für Azeton in Wasser und Blutkohle die Gleichung $\frac{x}{m} = 5,12 c^{0,52}$, was auf etwas stärkere Adsorption des Azetons an Blutkohle hindeutet. Natürlich ist die Art der Kohle von Einfluß auf die Stärke der Adsorption.

Beim 1. Versuch wurde das Gleichgewicht mit 2,43 Millimol adsorbiertem Azeton von unten, beim 2. Versuch mit 2,52 Millimol von oben erreicht. Die Formel $\frac{x}{m} = 4,10 c^{0,482}$ hätte für $c = 0,3425$ eine adsorbierte Menge von 2,45 Millimol erwarten lassen. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und beiden Beobachtungen ist befriedigend.

Tabelle XLII.

Oberflächenspannung von Azeton-Wasser-Lösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 19,84 c^{0,690}.$$

$$\text{Temperatur: } 15^\circ, \sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{15^\circ} = 73,26.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	73,26	—	—	—	—
0,051	70,89	2,37	—	18,55	2,54
0,100	69,00	4,26	0,863	20,86	4,05
0,200	66,51	6,75	0,663	20,47	6,54
0,251	65,52	7,74	0,612	20,12	7,63
0,497	61,40	11,86	0,623	19,22	12,25
			Mittel 0,690	19,84	

Tabelle XLIII.

Oberflächenspannung von Azeton in 2-normaler NaCl-Lösung.

$$\text{Gleichung: } \Delta\sigma = 25,06 c^{0,609}.$$

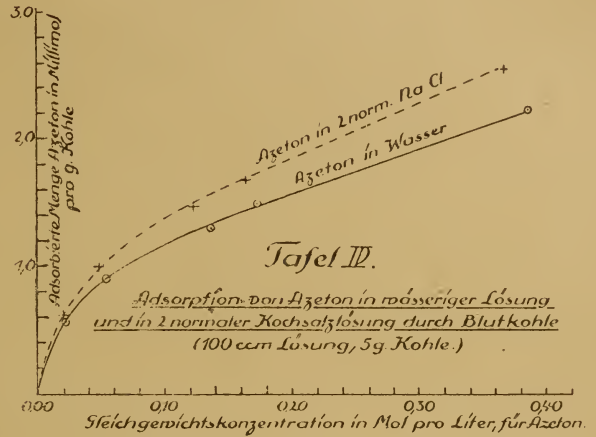
$$\text{Temperatur: } 15,3^\circ, \sigma_{2\text{-norm. NaCl}}^{15,3^\circ} = 76,64.$$

c	σ	$\Delta\sigma_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{n}$	k	$\Delta\sigma_{\text{ber.}}$
0,000	76,64	—	—	—	—
0,050	72,85	3,79	—	23,47	4,05
0,096	70,82	5,82	0,641	23,98	6,08
0,196	66,61	10,03	0,786	27,10	9,28
0,247	65,22	11,42	0,560	26,80	10,68
0,496	61,03	15,61	0,447	23,94	16,34
			Mittel 0,609	25,06	

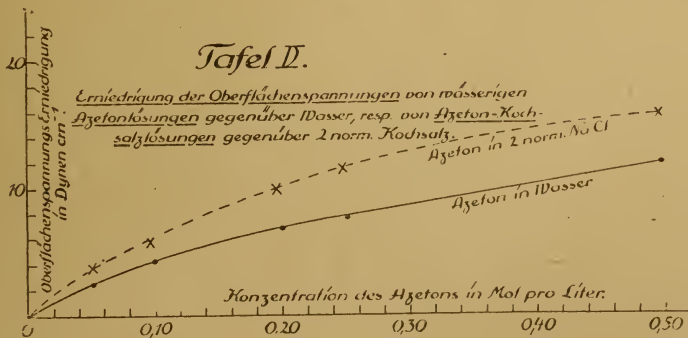
Die Tafel IV veranschaulicht graphisch den Adsorptionsanstieg.

Es wurden auch die Oberflächenspannungserniedrigungen von reinen wässrigen Azetonlösungen gegenüber Wasser einerseits und von Kochsalz-Azetonlösungen gegenüber Kochsalzlösung anderseits gemessen:

Die beigelegte Tafel V gibt den graphischen Verlauf von $\Delta\sigma$ in Abhängigkeit von c wieder.



Wie die Adsorption, so wird auch die Oberflächenspannungserniedrigung von Azetonlösungen durch Salz verstärkt. Die Oberflächenspannungserniedrigung von Azeton in 2-normalem Kochsalz gegenüber 2-normalem Kochsalz ist größer als die von Azeton-Wasser gegenüber Wasser. Die Verstärkung nimmt mit steigender Konzentration des Azetons nicht so merkbar zu wie bei den Fettsäuren. (Die Werte von $\frac{1}{n}$ sind hier in reinen Wasserlösungen ebenso groß wie in Salzlösungen.) Das ganze Verhalten des Azetons ist analog dem der Fettsäuren, Adsorptionsverstärkung durch Neutralsalz läßt sich also auch bei andern organischen



Stoffen außer Fettsäuren beobachten. Die Versuche mit Azeton werden von uns noch weiter ausgebaut.

5. Adsorptionsverstärkung in Aethylalkohol-Wasser-Lösung.

Es wurde ein vorläufiger Versuch mit Aethylalkohol in wässriger und in 2-normaler NaCl-Lösung gemacht. Alkohol erniedrigt die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft, Kochsalz erhöht sie; es war also nach allem Vorausgegangenen anzunehmen, daß auch hier vermehrte Adsorption des Alkohols an Tierkohle bei Neutralsalzzusatz eintreten kann.

Die Oberflächenspannungserniedrigungen von 0,944-normal Alkohol, also von 4,39 Gewichtsprozent Alkohol, in Wasser gegenüber reinem Wasser und von derselben Alkoholmenge in 2-normalen Kochsalzlösungen gegenüber 2-normaler Kochsalzlösung wurden gemessen. Es ergab sich:

Oberflächenspannung des Wassers bei 14,9° . . .	73,27 Dynen cm ⁻¹
Oberflächenspannung von 0,944-normal Alkohol in Wasser bei 14,9° . . .	59,24 Dynen cm ⁻¹
In Wasser Oberflächenspannungserniedrigung durch 0,944 normal Alkohol . . .	14,03 Dynen cm ⁻¹
Oberflächenspannung von 2-normaler NaCl bei 14,9°	76,93 Dynen cm ⁻¹
Oberflächenspannung von 2-normaler NaCl-Lösung bei 14,9°	57,31 Dynen cm ⁻¹
In 2-normaler NaCl-Lösung Oberflächenspannungserniedrigung durch 0,944-normal Alkohol . . .	19,62 Dynen cm ⁻¹

Die Oberflächenspannungserniedrigung durch Alkohol ist also tatsächlich bei Gegenwart von 2-normalem Kochsalz größer als im reinen Wasser. Ein Adsorptionsversuch mit Blutkohle (100 ccm Lösung, 5 g Blutkohle) gab folgendes Resultat ⁴²⁾:

⁴²⁾ Die Alkoholbestimmungen wurden mit dem Pyknometer durchgeführt. Es wurden aus den Lösungen $\frac{2}{3}$ des Volums unter Spiralkühlung abdestilliert und im Destillat nach Einstellen auf ein bestimmtes Volum das spezifische Gewicht bestimmt. Es wurde nachgewiesen, daß bei Verwendung eines zweckmäßigen Aufsatzes kein NaCl überspritzt und die Bestimmung des spezifischen Gewichtes stört.

a) Adsorption aus reiner wässriger Lösung:

In 100 ccm vor der Adsorption	
3,27 g Alkohol	71,09 Millimol
In 100 ccm nach dem Schütteln mit 5 g Kohle 2,80 g Alkohol	60,87 Millimol
Durch 5 g Kohle aus 100 ccm wässriger Lösung adsorbiert . . .	10,22 Millimol

b) Adsorption aus 2-normaler NaCl-Lösung:

In 100 ccm vor der Adsorption	
3,27 g Alkohol	71,09 Millimol
In 100 ccm nach dem Schütteln mit 5 g Kohle 2,60 g Alkohol	56,52 Millimol
Durch 5 g Kohle aus 100 ccm 2-normaler Kochsalzlösung adsorbiert	14,57 Millimol

Wir erhalten also als Resultat: Mit 100 ccm 0,6087-normaler Alkohollösung ($c = 0,6087$) stehen bei Verwendung von 5 g Blutkohle 2,04 Millimol Alkohol pro g Kohle ($\frac{x}{m} = 2,04$) im Gleichgewicht; bei Gegenwart von 2-normalem NaCl entspricht unter gleichen Bedingungen einer Gleichgewichtskonzentration schon von 0,5652-normal Alkohol ($c = 0,5652$) eine Adsorption von 2,91 Millimol pro g Kohle.

Auch bei Aethylalkohol läßt sich verstärkte Adsorption beim Zusatz einer 2-normalen Kochsalzlösung nachweisen. Diese Versuche müssen noch erweitert werden, die Resultate sind nur vorläufige.

6. Adsorption von Dextrose-Wasser und Dextrose-Kochsalz-Lösung.

Die Zucker nehmen eine eigenartige Stellung im Adsorptionsverhalten gegenüber Kohle ein. Sie erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers ein wenig. Trotzdem werden sie von Blutkohle aus wässriger Lösung adsorbiert, offenbar weil eine Erniedrigung an der Grenzfläche Lösung-Kohle ⁴³⁾ eintritt. Auch an dieser Grenzfläche kann die Erniedrigung nicht so groß sein, da die Adsorption der Zucker an Kohle überhaupt gering ist. Wir stellten die Oberflächenspannung Lösung-Luft und die Adsorption von Traubenzucker-Lösung ohne und mit 2-normalem Kochsalz fest.

Es wurden 8,69 prozentige Traubenzuckerlösung, 0,4827-normal, bei 16,4° ohne und mit

⁴³⁾ G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. 8, 126—133 (1911).

Zusatz von 2-normalem NaCl nach der Steighöhenmethode gemessen.

Oberflächenspannung des Wassers bei 16,4° . . . 73,05 Dynen cm⁻¹

Oberflächenspannung von 8,69 Proz. Traubenzucker in Wasser bei 16,4° . . . 73,36 Dynen cm⁻¹

Oberflächenspannungserhöhung in Wasser durch 8,69 Proz. Traubenzucker **0,31 Dynen cm⁻¹**

Oberflächenspannung von 2-normalem NaCl bei 16,4° 76,50 Dynen cm⁻¹

Oberflächenspannung von 8,69 Proz. Traubenzucker in 2-normalem NaCl bei 16,4° 76,50 Dynen cm⁻¹

Oberflächenspannungserhöhung in 2-normalem NaCl durch 8,69 Proz.

Traubenzucker . . . + **0,00 Dynen cm⁻¹**

Bei Gegenwart von Salz scheint die durch Zucker bewirkte Erhöhung der Oberflächenspannung, die im gemessenen Falle mit Salz = Null ist, ganz schwach vermindert zu sein gegenüber der geringen Erhöhung durch Zucker im reinen Wasser. Die Werte liegen jedoch innerhalb der bei solchen Messungen möglichen Schwankungen, die Veränderungen der Oberflächenspannung durch Zucker sind mit und ohne Salzzusatz verschwindend klein.

Es wurden nun 100 ccm dieser Lösungen ohne und mit 2-normalem Kochsalz mit 5 g Blutkohle zur Adsorption geschüttelt.

a) Adsorption aus reiner wässriger Lösung:

In 100 ccm-Lösung vor der Adsorption 8,6935 g C₆H₁₂O₆*) = 48,30 Millimol

" 100 " " nach " " 7,6840 g C₆H₁₂O₆ = 42,69 "

Durch 5 g Kohle aus 100 ccm wässriger Lösung adsorbiert C₆H₁₂O₆ = **5,61 Millimol**

b) Adsorption von Zucker aus 2-normaler NaCl-Lösung:

In 100 ccm-Lösung vor der Adsorption 8,6227 g C₆H₁₂O₆ = 47,90 Millimol

" 100 " " nach " " 7,6227 g C₆H₁₂O₆ = 42,35 "

Durch 5 g Kohle aus 100 ccm 2-normaler NaCl-Lösung adsorbiert C₆H₁₂O₆ = **5,55 Millimol**

*) Die Dextrose wurde durch Polarisation im Schmidt-Haensch-Halbschattenapparat bestimmt und als wasserfreie Dextrose berechnet.

Es stehen also mit 100 ccm 0,4269-normaler Traubenzuckerlösung (c = 0,4269) nach dem Schütteln mit 5 g Blutkohle 1,12 Millimol Traubenzucker pro 1 g Kohle adsorbiert im Gleichgewicht ($\frac{x}{m} = 1,12$), während bei Anwesenheit von 2-normal NaCl zu 100 ccm einer 0,4235-normalen Traubenzuckerlösung im Gleichgewicht 1,11 Millimol Traubenzucker als adsorbierte Menge pro 1 g Kohle kommen. Die Oberflächenspannungserhöhung Zuckerlösung gegenüber Wasser ist annähernd dieselbe wie die von Zucker-Salzlösung gegenüber Salzlösung für 2-normale NaCl-Konzentrationen. Sie erleidet durch Salzzusatz keine sicher nachweisbare Aenderung an der Grenzfläche Flüssigkeit-Luft. Entsprechend ist das Verhalten des Zuckers bei der Adsorption durch Blutkohle. Der Zusatz von 2-normalem NaCl ändert die Adsorption des Zuckers an Kohle bei den angewandten Konzentrationen nicht nachweisbar. P. Rona u.

K. von Tóth⁴⁴⁾ haben über eine Anzahl Versuche betr. Adsorption von Traubenzucker durch Tierkohle bei Gegenwart von Säuren berichtet, wobei eine Verdrängung des Traubenzuckers von der Kohle beobachtet wurde. Es ist wohl möglich, daß das H-Ion selber so stark adsorbiert wird, daß seine verdrängende Wirkung gegenüber der schwachen positiven Adsorption des Zuckers an Kohle merkbar wird, eine Wirkung, die bei den schwächer adsorbierbaren Alkalkationen noch nicht nachweisbar ist. Daß eine gewisse verdrängende Wirkung der Elektrolyte auf die Nichteinktrolyte vorhanden und unter Umständen nachweisbar ist, ist von Michaelis und Rona öfter gezeigt worden. Daß anderseits für eine Anzahl Nichteinktrolyte in bestimmten Konzentrationen von Salz und Nichteinktrolyt die adsorptionsverstärkende Wir-

⁴⁴⁾ P. Rona u. K. von Tóth, Biochem. Zeitschr. 64, 288—295 (1914).

kung des Neutralsalzes überwiegen kann, das zeigen die Versuche der vorhergehenden Abschnitte.

7. Schlußbemerkungen.

Die Verstärkung der Adsorption von molekulardispersen Nichteлектроlyten an Kohle durch Neutralsalze ließ sich in zahlreichen Fällen an Fettsäurelösungen, ferner an Azeton- und Alkohollösungen nachweisen und messend verfolgen. Wahrscheinlich bedingen Hydratationen der Salze, die eine Konzentrationserhöhung des Nichteлектроlyten durch Verminderung des aktiven Wassers und wohl auch Veränderungen im Hydratationszustand des Nichteлектроlyten nach sich ziehen, die Wirkung. Nach Niels Bjerrum's⁴⁵⁾ Theorie wären die elektrischen Ionenladungen der als vollständig dissoziiert angenommenen starken Elektrolyten für die durch Salz bewirkten scheinbaren Konzentrationsänderungen verantwortlich zu machen. Die Größe der Oberflächenspannungsdifferenz, gemessen an der Grenzfläche Lösung-Luft, von Nichteлектроlyt in Salzlösung minus Salzlösung, vermindert um die entsprechende Differenz Nichteлектроlyt in wässriger Lösung, gibt einen Maßstab für den Grad der Adsorptionsverstärkung ab, die der Nichteлектроlyt an der Kohle erfährt. Statt der Oberflächenspannungsmessung hätte sich vielleicht auch eine Messung der Löslichkeitsbeeinflussung, der Verteilungskoeffizienten, der Kompressibilität usw., kurz eine andere Messung, die eine Beurteilung der Neutralsalzwirkung gestattet, heranziehen lassen. Diese Messungen sind ja einander ziemlich symmetrisch oder antipodisch⁴⁶⁾. Das Adsorptionspotential kann durch verschiedene Momente bestimmt sein⁴⁷⁾. Die Ermittlung der Oberflächenspannungserniedrigung ist besonders handlich und erwies sich in unserem Falle als guter Indikator für das jeweilige Verhalten bei der Adsorption. Bei den bisherigen Versuchen wurde die Erhöhung der Oberflächenspannung im System Nichteлектроlyt-Wasser immer durch Neutralsalzzusatz erreicht, das selber nur äußerst schwach adsorbiert wird. Wie sich andere die Oberflächenspannung erhöhende Stoffe, womöglich auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser, gegenüber der Adsorption von oberflächenspannungserniedrigenden Stoffen verhalten, wird

von uns noch geprüft werden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Wie molekular-disperse Nichteлектроlyte sollten auch kolloid-disperse Zerteilungen untersucht werden.

Schon seit längerer Zeit untersuchte der Referent mit seinen Mitarbeitern J. Magasanik, A. J. Virtanen und M. Kleiber das Verhalten flüchtiger Nichteлектроlyte wie Fettsäuren bei der Destillation⁴⁸⁾. Die nachgewiesene Beeinflussung der Löslichkeit des entsprechenden Dampfes durch Neutralsalze führte uns über Untersuchungen von Löslichkeit und Oberflächenspannung hinweg zur Adsorption und ließ uns das Bestehen einer Adsorptionsverstärkung erwarten, die dann auch nachgewiesen wurde. Der Einfluß der Neutralsalze auf die Konzentrationsverschiebungen von Fettsäuren bei der Destillation zeigt manche Analogie zum Verhalten bei der Adsorption. Änderungen der Fettsäurekonzentrationen äußern sich in logarithmischer Abhängigkeit, Änderungen der Salzkonzentration in linearer Funktion auf die Verteilungsänderung des flüchtigen Nichteлектроlyten zwischen den beiden Phasen. Es wird über diese Arbeiten an anderer Stelle berichtet werden. Es bestehen offenbar engere quantitative Beziehungen zwischen beiden Vorgängen. Die Adsorptionsverstärkung kann unter gewissen Umständen eine praktische Bedeutung erlangen. Es ist bekannt, daß eine Kristallisation häufig durch Adsorption von Verunreinigungen an den Kristallkeimen verzögert wird, übersättigte Lösungen bilden sich bei Gegenwart von Kolloiden besonders leicht. Es wäre nun möglich, daß bei Gegenwart von Salzen die verstärkte Adsorption der kristallisationshindernden Verunreinigungen eintritt, so daß in diesem Falle die Neigung zur Kristallisationsverzögerung besonders stark ist. Die Melassebildung des Zuckers wird durch Salze besonders stark begünstigt. Entfernung der Salze nach dem Osmoseverfahren befördert die Kristallisation. Wenn auch nicht anzunehmen ist, daß die Neutralsalze allein durch Adsorptionsverstärkung wirken, das Problem ist im Falle der Melassebildung ganz besonders komplex⁴⁹⁾, so wäre vielleicht neben anderen Faktoren auch die Adsorptionsvermehrung der Verunreinigungen an Kristallkeimen durch Salz evtl. als kristallisationshemmender Faktor mit in Betracht zu ziehen.

⁴⁵⁾ Niels Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 321—328 (1918).

⁴⁶⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 436—442 (1907).

⁴⁷⁾ W. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 105, 5. u. 6. Aufl. 1921.

⁴⁸⁾ G. Wiegner u. J. Magasanik, Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung 10, 156—174 (1919); Chem.-Ztg. 43, 656 (1919).

⁴⁹⁾ E. O. von Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 2. Halbband, 1147—1162 (1904).

Studien über das Gel der Kieselsäure.

Von Robert Schwarz (Freiburg i. Breisgau). (Eingegangen am 9. Oktober 1920.)

In den letzten Jahren habe ich eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen, die sich mit dem Auflösungsprozeß der Kieselsäure in wässrigem Ammoniak beschäftigen. Die Resultate, aus denen sich unter anderem die Existenz von Ammoniumsalzen der Kieselsäure ergibt, sind in einer Anzahl von Abhandlungen¹⁾ wiedergegeben worden. Bei einer Materie wie der Kieselsäure zeigten sich nun, wie nicht anders zu erwarten, bei fortschreitender Beschäftigung auf diesem Gebiete mehr und mehr solche Probleme, die weniger rein chemischen als vielmehr kolloidchemischen Charakter besitzen. Aus diesem Grunde scheint es gegeben, an dieser Stelle eine zusammenfassende Diskussion der bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen vorzunehmen. Die teilweise recht umfangreichen Tabellen mit den Versuchsdaten sind im Interesse der Raumersparnis hier nicht noch einmal wiedergegeben. Ihretwegen sei auf die genannten Veröffentlichungen hingewiesen.

* * *

Daß sich wasserhaltige Kieselsäure in Ammoniakwasser zu lösen vermag, ist bereits frühzeitig festgestellt²⁾ und von mehreren Autoren weiterhin bestätigt worden³⁾. Bei allen Bestimmungen dieser Art handelte es sich freilich stets nur um die Feststellung derjenigen „löslichen“ Kieselsäure, die ein gewöhnliches Papierfilter zu passieren vermochte. Aus solchen Versuchen geht naturgemäß niemals hervor, ob die Auflösung auf der Bildung eines Ammoniumsilikates beruht. Diese Möglichkeit ist zwar vorhanden, ebensogut konnte aber lediglich eine Peptisation zum Hydrosol eingetreten sein. Und in der Tat lehrt denn auch schon die Betrachtung solcher Lösungen mit dem bloßen Auge, daß bei dem Prozeß in erheblicher Menge kolloide Kieselsäure gebildet wird.

Durch Verfolgung des Lösungsvorganges an Hand von Leitfähigkeitsmessungen⁴⁾ zeigt sich nun aber, daß das Leitvermögen des Ammoniaks eine beträchtliche Zunahme erfährt,

mithin bis zu einem gewissen Grade ionen-disperse Kieselsäure gebildet wird, und zwar in solcher Menge, daß ihre Wirkung in bezug auf das Leitvermögen den hemmenden Einfluß der ebenfalls entstehenden kolloiden Teilchen erheblich überwiegt.

Als Ausgangsmaterial dienten für meine Versuche Kieselsäure-Gele und -Sole, die durch Zersetzung von Natriumsilikat, Siliziumfluorid, Siliziumchlorid und Siliziumwasserstoff gewonnen wurden. Auch die bei der Umsetzung von Dioxo-disiloxan mit Ammoniak entstehende Kieselsäure wurde in den Bereich der Untersuchungen einbezogen. Für die Reinigung diente das Dialysierverfahren.

Es wurde hierfür ein mit Kollodiummembran versehener Dialysator verwendet. Im inneren Gefäß kreiste zur Beschleunigung des Prozesses ein Rührer. Es ließen sich so innerhalb von acht bis zehn Tagen bei den aus Siliziumtetrachlorid hergestellten Gelen auch die letzten analytisch nachweisbaren Spuren von Chlor entfernen. Die Prüfung erfolgte in der Weise, daß das Gel in Natronlauge aus Natrium gelöst wurde, die Lösung mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt wurde. Es wurde das für rein befundene Gel dann noch weiter einige Tage der Dialyse überlassen. Als ein Beweis dafür, daß hier nun wirklich elektrolytfreie Kieselsäure vorliegt, kann die Tatsache angesehen werden, daß das molekulare Leitvermögen der mit solcherart gereinigten Gelen hergestellten Ammoniumsilikatlösungen völlig mit demjenigen von Lösungen übereinstimmt, die durch direkte Umsetzung des Ammoniaks mit Siliziumwasserstoff gewonnen wurden und bei denen die Anwesenheit eines Elektrolyten ausgeschlossen ist.

Von ebenso großer Bedeutung wie die Reinheit der Kieselsäure war für die Erzielung einwandfreier Ergebnisse die Indifferenz des Gefäßmaterials. Für alle Umsetzungen und Messungen in ammoniakalischer Lösung wurden Quarzglasgefäße benützt. Das Alkali des gewöhnlichen Glases ruft, wie später noch gezeigt wird, ganz erhebliche Störungen hervor. Quarzglas wird, wie analytische Untersuchung und Messung des Leitvermögens ergab, von Ammoniak der hier benützten Konzentration (3 n) nicht angegriffen.

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 2358 (1916); 52, 601 (1919); 53, 1, 1509 (1920).

²⁾ Karsten, Pogg. Ann. 6, 357 (1826).

³⁾ Vgl. Gmelin-Kraut, 7. Aufl. III, 1, S. 177.

⁴⁾ Ueber die ersten Versuche in dieser Richtung vgl. E. H. Kanter, Diss. (Erlangen 1902), siehe auch E. Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 683.

Was das äußere Gepräge der Reaktion Ammoniumhydroxyd-Kieselsäure anlangt, so stellt sie eine langsam verlaufende Zeitreaktion dar. Ihre Geschwindigkeit hängt im wesentlichen vom Wassergehalt und der Zerteilungsform des Kieselsäurehydrates ab. Sie ist am größten bei Solen, wo sie in etwa zwölf Stunden beendet ist; bei Gelen schwankt sie je nach dem Wassergehalt von 12—200 Stunden, sie beträgt bei einem Hydrat mit 13 Proz. Wasser etwa 75 Stunden. Wesentlich geschwinder, nämlich innerhalb weniger Minuten verläuft die Reaktion solcher Siliziumverbindungen, die sich — wie z. B. das Dioxo-disiloxan⁵⁾ — unter Wasserstoffentwicklung in Ammoniak zu Ammoniumsilikat umsetzen.

Es gelang nun infolge der Langsamkeit des Prozesses schrittweise den jeweiligen Zustand der Lösung zu verfolgen und festzustellen, wie weit in bestimmten Zeitabständen die Kieselsäure zum Sol peptisiert und wie weit als Salz zum molekulardispersen Zustand gelöst war.

Für die Bestimmung des Verhältnisses der kolloidisierten zur wahrhaft gelösten Kieselsäure diente die Tatsache, daß die kolloiden Teilchen gewöhnliche Papierfilter durchlaufen, durch die Zsigmondy'schen Ultrafilter höchster Feinheit aber vollkommen zurückgehalten werden. Das Verfahren war demnach folgendes:

Die Umsetzung des Kieselsäurehydrates mit Ammoniak erfolgte in einem gleichzeitig zur Messung der Leitfähigkeit dienenden Quarzglasgefäß. Die Zunahme des Leitvermögens wurde bis zu einer bestimmten Zeit messend verfolgt, unmittelbar nach der letzten Messung wurde die Lösung zunächst durch ein Papierfilter, dann weiter durch ein Membranfilter höchster Feinheit (Nr. 1200 von E. de Haen) filtriert. Auf diese Weise ließ sich die wahrhaft gelöste, die kolloid gelöste Menge und der unlösliche

Rückstand in jedem beliebigen Augenblicke der langsam verlaufenden Reaktion bestimmen. In einem Falle wurde beispielsweise der nach 8, 24, 48, 95 Stunden Versuchsdauer jeweils erreichte Zustand auf diese Art ermittelt und es zeigte sich, daß die im Ultrafiltrat befindliche Kieselsäuremenge bis zur Erreichung eines Maximums ständig größer wird, die in kolloider Lösung vorhanden gewesene Kieselsäuremenge dagegen bis zur Erreichung eines Minimums ständig kleiner wird. (Vgl. Tabelle I.) Da somit die wahrhaft gelöste Menge auf Kosten der kolloiden Kieselsäure wächst, kann man folgern, daß die Bildung der letzteren, die Peptisation der primäre Vorgang ist, dem als sekundärer die Salzbildung bzw. die Entstehung molekulardisperser Kieselsäure sich anschließt.

Was die Zunahme des Leitvermögens des hier stets benützten 3n-Ammoniaks bei dem Auflösungsprozeß anlangt, so beträgt sie — abgesehen von später zu besprechenden Ausnahmen — bei 18° für 0,1 g wahrhaft gelöste, d. h. im Ultrafiltrat ermittelte SiO_2 0,00075 rezipr. Ohm. Mit anderen Worten ist also der Quotient $\Delta k/m = 75 \cdot 10^{-4}$. Dieser Quotient, Q genannt, wird in gleicher Größe erhalten, ob das zur Umsetzung benützte Kieselsäurehydrat durch Hydrolyse von Siliziumfluorid, -chlorid, Natriumsilikat oder auch Siliziumwasserstoff entstanden ist. Er bleibt auch dann, wenn man die einmal entstandenen Lösungen sich monatelang selbst überläßt, stets konstant. Irgendwelche nachträgliche Veränderungen scheinen sich somit in den Salzlösungen, die ja stets noch einen Ueberschuß an Ammoniak enthalten, nicht abzuspielen. Anders dagegen liegen die Verhältnisse, wenn vor der Umsetzung mit Ammoniak das Kieselsäurehydrat irgendwelchen Einflüssen unterworfen ist.

Hierher gehören insbesondere der freiwillige oder durch Erhitzen hervorgerufene Wasserverlust und die Alterung des Kieselsäuregels.

⁵⁾ Siliko-Ameisensäureanhydrid. Vgl. Nomenklatur der Siliziumverbindungen bei A. Stock, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 108 (1916).

Tabelle I.

Kieselsäuregel mit 12,7 Proz. Wassergehalt. 0,1500 g in 80 ccm 3n-NH₃, T=18°.

Nr.	Versuchsdauer in Stunden	Gelöste SiO_2 im Ultrafiltrat	Ungelöst g	Kolloid gelöst g	In Prozenten		
					gelöst	ungelöst	kolloid gelöst
1	8	0,0456	0,0195	0,0239	30,6	53,4	16,0
2	24	0,0688	0,0611	0,0209	46,2	41,0	12,8
3	48	0,0842	0,0484	0,0164	56,5	32,5	11,0
4	95	0,0952	0,0417	0,0121	63,9	28,0	8,1

Was zunächst die durch Erhitzen erzielte Wasserabgabe anbetrifft, so hat sie eine Verkleinerung des Quotienten Q zur Folge. Jedoch sinkt dieser Wert nicht kontinuierlich mit gleichmäßig abnehmendem Wassergehalt, sondern bleibt bis zu einem bestimmten Punkt konstant, um dann sprunghaft zu einer neuen Stufe abzusinken. Von den zahlreichen, in dieser Hinsicht angestellten Versuchen sei hier eine Reihe wiedergegeben, die mit einem Gel aus Siliziumtetrachlorid ermittelt wurde. (Tabelle II.)

Tabelle II.
Gel aus Siliziumchlorid.

Wassergehalt des Gels	$Q \cdot 10^4$
89,0	76
Sol	74
16,0	70
8,5	70
4,5	46
1,0	42
(500%) 0,0	30
(1000%) 0,0	0

Die Zahlen zeigen, daß die wasserreichen Gele — ebenso auch die Sole — von höchstem Wassergehalt bis herab zu einem Wassergehalt von etwa 15 Proz. den Q -Wert 70—75 ergeben, daß bei weiterer Verminderung des Wassergehaltes bis zu etwa 2 Proz. der Q -Wert sich um 50 bewegt, um schließlich bei stark entwässerten Gelen mit 0,5—2 Proz. Wasser auf Werte unter 30 und 25 herabzusinken. Wird die Entwässerung durch starkes Glühen endlich vollkommen, so erlischt schließlich die Löslichkeit und damit auch die Erhöhung der Leitfähigkeit. Es ist zu bemerken, daß einmal bis zu einem bestimmten Grade entwässerte Gele, deren Wassergehalt nachträglich durch Quellung wieder stark erhöht wurde, auch dann stets den ihrem ursprünglichen Wassergehalt entsprechenden niederen Wert für Q beibehalten und nicht den dem neuerworbenen, hohen Wassergehalt entsprechenden Wert liefern. Nachträgliche Wasseraufnahme vermag also die Veränderungen, die die Kieselsäure durch Wasserverlust einmal erlitten hat, nicht wieder rückgängig zu machen.

Außer dem Wassergehalt hat auch das Alter des Kieselsäureregels einen Einfluß auf die Größe des Wertes von Q . Mit Hilfe der Umsetzung in wässrigem Ammoniak und der Ermittlung der Leitfähigkeit der entstehenden Ammoniumsilikatlösungen gelang es, die Er-

scheinung des Alterns des Kieselsäureregels zu verfolgen. Es wurde ein wasserreiches Gel, das durch Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid entstanden war, und eine gleichmäßig durchsichtige, fast wasserklare Gallerte darstellte, der Alterung ohne künstliche Wasserentziehung überlassen. Als Nullpunkt galt die Beendigung des Dialysierprozesses, wo das Gel durch Abfiltrieren vom umgebenden Wasser befreit wurde. Sein Wassergehalt betrug in diesem Augenblick 95 Proz. Es wurde unter Luftabschluß in einem Exsikkator ohne Trocknungsmittel aufbewahrt. Der Wert für Q ergab sich am frischen Präparat wie erwartet zu 70. Als das Gel 22 Tage alt geworden war, hatte es noch 91 Proz. Wasser, also nur 4 Proz. verloren. Dagegen ergab sich aus der Löslichkeit und Leitfähigkeit in Ammoniak der Wert $Q = 48$. Nach weiteren 6 Tagen zeigte das Gel die Erscheinung des Umschlags, es wurde kreideartig weiß. Eine jetzt vorgenommene Bestimmung ergab den Q -Wert = 28. Der Wassergehalt war in diesem Zeitpunkte noch immer sehr hoch, er betrug 83 Proz.

Da ein Teil des Präparates nicht umgeschlagen war, sondern rein äußerlich unverändert erschien, wurde an ihm wiederum eine Bestimmung des Q -Wertes vorgenommen und es ergab sich, daß in diesem klaren, nicht zum Umschlag geneigten Gele der Wert gleich dem ursprünglichen, für junge, wasserreiche Gele charakteristischen, nämlich gleich 75 geblieben war. Der Wassergehalt war noch immer recht beträchtlich, er betrug 75 Proz. Als nach einer sehr langen Zeit, nach 57 Tagen, auch dieser Teil des Gels den Umschlag erfuhr, wurde eine abermalige Bestimmung gemacht. Nun ergab sich auch hier der niedrige, an dem ersten Teile nach dem Umschlag ermittelte Wert $Q = 30$.

Das stufenweise Absinken der Leitfähigkeit sowohl bei der Wasserentziehung durch Erhitzen wie bei der Alterung ohne wesentlichen Wasserverlust läßt sich dadurch erklären, daß das SiO_2 -Molekül Veränderungen erleidet, die als Polymerisation oder Kondensation anzusprechen sind und die auch bei der nachträglichen chemischen Umsetzung, in diesem Falle also der Salzbildung mit Ammoniumhydroxyd erhalten bleiben, indem sich hierbei jeweils entsprechend der erreichten Polymerisationsstufe des Kieselsäureanhydrids die zugehörigen Polysilikate bilden.

Hierbei ist besonders beachtenswert, daß der im Laufe der Alterung auftretende Umschlag das äußere Kennzeichen für die Erreichung einer weiteren Polymerisationsstufe ist, wobei es natür-

lich zunächst unbewiesen bleibt, ob die molekularen Veränderungen eine direkte Ursache für das Zustandekommen des Umschlags bilden. Insofern scheint dieses nicht der Fall zu sein, als nämlich der Umschlag dann nicht von einem Absinken des Q -Wertes begleitet ist, wenn er in sehr kurzer Zeit, etwa in zwei Tagen, dadurch herbeigeführt wird, daß man dem Gel über konzentrierter Schwefelsäure das Wasser entzieht. Es bleibt in solchen Fällen $Q = 75$, d. h. eine Alterung hat noch nicht stattgefunden, obwohl bereits Wasserabgabe erfolgte und der Umschlag eingetreten war.

Wir werden also an der z. Zt. gültigen Erklärung des Umschlags festhalten: Der rein äußerliche Vorgang beruht auf der Bildung winziger Hohlräume, die mit Wasserdampf bzw. Luft gefüllt sind. Dieses Gemisch hat einen anderen Brechungsindex als das umgebende Gemisch Kieselsäure-flüssiges Wasser.

Möglich wäre auch, daß das Eintreten des Umschlags und die Erreichung der Polymerisationsstufe mit dem Q -Wert 25 nur ein zufälliges Zusammentreffen wäre. Sehr wahrscheinlich scheint mir das nach unseren Versuchen allerdings nicht, sofern man eben nur den „freiwillig“ eintretenden Umschlag in Betracht zieht, der bei noch sehr hohem Wassergehalt erst in vorgerücktem Alter des Geles eintritt. Es mag daran erinnert werden, daß van Bemmelen den Umschlag durch eine Umwälzung im Bau des Gels, eine neue Koagulation oder Gelbildung zu erklären versuchte. Gegen diese Auffassung sprach sich Bütschli⁶⁾ aus, indem er hervorhob, daß diese Koagulation durch Wasserzusatz beliebig wieder rückgängig gemacht und beim Eintrocknen beliebig wieder hervorgerufen werden könne. Aus unserem Befunde folgt nun, daß bei dem langsam alternen Gele der Umschlag doch von einer „Umwälzung“ im Bau, allerdings in anderer Hinsicht als van Bemmelen annahm, begleitet sein kann, und zwar einer solchen, die, wie oben hervorgehoben wurde, durch nachträgliche Wasseraufnahme nicht wieder rückgängig gemacht zu werden vermag. Denn wie schon betont, ändert sich der einmal erreichte Q -Wert nicht wieder, wenn auch der Wassergehalt später künstlich wieder vergrößert wird.

Die Größe des Quotienten Q hängt außer vom Wassergehalt und den eben besprochenen Erscheinungen des Alterns auch noch von der

Entstehungsbedingung des Kieselsäuregels ab. Wir fanden, daß bei der Hydrolyse des Siliziumfluorides mit Wasser von 100° ein Gel gebildet wird, das in vielen Eigenschaften sich erheblich von dem normalen Gel, wie es aus dem Fluorid oder Chlorid bei 0° oder Zimmertemperatur entsteht, unterscheidet. Dieses Gel liefert in sehr wasserreichem und frischem Zustande den Q -Wert = 25, gealtert oder künstlich entwässert den Wert 13. Hier liegt also vermutlich von vornherein eine höher polymerisierte Form der Kieselsäure vor, die unter denselben Einflüssen, wie sie oben für die gewöhnliche Kieselsäure gekennzeichnet wurden, auch dieselbe Art der Veränderung erleidet.

In chemischer Beziehung unterscheidet sich diese „b-Kieselsäure“ von der gewöhnlichen „a-Säure“ durch ihr geringeres Reaktionsvermögen gegenüber Flußsäure und Alkalilauge. Beispielsweise wird von fünfprozentiger NaOH bei 18° die a-Säure in 2 Stunden bis auf 5 Proz. gelöst, wogegen die b-Säure fast unlöslich ist, von ihr verbleibt ein Rückstand von 83 Proz.

Sehr viel geringer ist auch das Adsorptionsvermögen der b-Säure gegenüber Methylenblau. Die gewöhnliche Kieselsäure wird, wie bekannt, durch den Farbstoff schön dunkelblau angefärbt, die b-Säure dagegen bekommt nur einen ganz schwachen hellblauen Schimmer.

Das Verhalten der b-Säure erinnert in gewisser Hinsicht an die b-Zinnsäure, die der a-Zinnsäure gegenüber ähnliche Unterschiede aufweist. Es sei daran erinnert, daß Mecklenburg⁷⁾ durch Eingießen von Stannisulfat in Wasser von 100° eine typische b-Zinnsäure erhielt, die sich ebenso wie die unter ähnlichen Bedingungen erhaltene b-Kieselsäure durch ihr geringeres Absorptionsvermögen und ihre kleinere Reaktionsfähigkeit gegenüber Salzsäure von der a-Säure unterscheidet. Mecklenburg erklärt das verschiedene Verhalten der beiden Formen durch die verschiedene Größe der Primärteilchen. Im Sinne dieser Theorie werden wir ohne Bedenken auch für die b-Kieselsäure größere Primärteilchen annehmen können, um den Unterschied im Verhalten gegenüber der gewöhnlichen Kieselsäure zu erklären.

Was die mittelst der geschilderten Reaktionen entstehenden Ammonium-Silikatlösungen selbst anbetrifft, so sind sie nach der Ultrafiltration vollkommen klar. Sie zeigen das

⁶⁾ O. Bütschli, Untersuchungen über die Mikrostruktur der Kieselsäuregallerten (Heidelberg 1909), 370.

⁷⁾ W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 207 (1912).

Tyndallphänomen nicht und sind unbegrenzte Zeit haltbar. Ihre Leitfähigkeit verändert sich nicht, es tritt also keine nachträgliche Bildung kolloider Kieselsäure durch Hydrolyse ein. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die entstandene

Verbindung kein einfaches Silikat, sondern eine komplexe Verbindung darstellt.

Ueber Untersuchungen, die sich mit dieser Frage befassen, wird demnächst gesondert berichtet werden.

Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure.

Von Robert Wintgen (Göttingen) und Karl Krüger (Bonn).

(Eingegangen am 27. Oktober 1920.)

Die Fähigkeit der Gelatine und der Eiweißkörper im allgemeinen, Salzsäure zu binden, ist bereits häufig untersucht worden. Von neueren Arbeiten, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigen, seien die Veröffentlichungen Pauli's und seiner Schüler (s. u.), die von Procter (s. u.) und Jacques Loeb¹⁾ genannt. Wo. Pauli²⁾ hat die Ergebnisse seiner diesbezüglichen umfangreichen und bedeutsamen Untersuchungen in der kürzlich erschienenen ersten Hälfte seiner Kolloidchemie der Eiweißkörper zusammengefaßt. Eine Zusammenstellung der älteren Literatur findet sich bei R. Höber³⁾ und T. B. Robertson⁴⁾. Da zur Untersuchung der Bindung von Elektrolyten an Eiweißkörper die gewöhnlichen analytischen Hilfsmittel wegen Störung des Gleichgewichts in der Regel nicht anwendbar sind, werden neuerdings hauptsächlich physikalisch-chemische Methoden zur Bestimmung der ungebundenen Salzsäure bzw. der Konzentration der freien Wasserstoffionen angewandt. Von diesen Methoden verdient die heute allgemein übliche Methode der Gasketten zweifellos vor allen andern den Vorzug. Wir haben bei schon einige Jahre zurückliegenden, anfänglich mit einem andern Ziel unternommenen Untersuchungen, über die der eine⁵⁾ von uns seinerzeit kurz berichtete, uns der Methylazetatkatalse bedient. (F. A. Hoffmann⁶⁾ und O. Cohnheim⁷⁾ maßen die

Wasserstoffionenkonzentration in Salzsäure-Gelatinegemischen mit Hilfe der Katalyse der Rohrzuckerinversion.)

Die Gelatine (Marke Non plus ultra) stammte aus den Deutschen Gelatinewerken A.-G. in Höchst am Main. Zur Bestimmung des Wassergehaltes der lufttrocknen Gelatine wurde sie bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wasserverlust in Proz. 17,27 und 17,23, im Mittel 17,25. Die folgenden Angaben beziehen sich der Einfachheit halber, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, stets auf lufttrockne Gelatine. Der Aschengehalt betrug 1,66 Proz. Die Gelatine reagierte schwach sauer, 1 g in CO₂-freiem Wasser gelöst verbrauchte mit Phenolphthalein als Indikator (Umschlag unscharf) 3,34; 3,66; 3,32; 3,69, im Mittel 3,51 ccm 0,05 n NaOH. Diese Azidität, die natürlich bei den Titrationen der späteren Messungen mit zum Ausdruck kommt, ruft selbst keine Beschleunigung der Esterverseifung hervor, wie aus folgenden Vergleichsversuchen ersichtlich. 2 ccm einer fünfprozentigen bei 25,0° im Thermostaten stehenden Methylazetatlösung verbrauchten nach

0	23	286	630	1540	Stunden
0,00	0,01	0,82	3,14	13,51	ccm

0,05 n NaOH. 2 ccm derselben Lösung, aber unter Zusatz von 2 Proz. Gelatine verbrauchten unter denselben Bedingungen nach

0	23	286	630	1540	Stunden
0,15	0,15	0,19	0,28	0,41	ccm

0,05 n NaOH. Der Gelatinezusatz scheint also im Gegenteil bemerkenswerter Weise eine beträchtliche Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorzurufen.

Die Versuchsanordnung für unsere Messungen war folgende⁸⁾:

In einem 100 ccm fassenden Meßkölbchen wurden 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 und

⁸⁾ Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 3. Aufl. (Leipzig 1900), 524.

¹⁾ Jacques Loeb, Journ. of Gen. Physiol. 1, 237, 363 (1919).

²⁾ Wo. Pauli, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 1. Hälfte (Dresden u. Leipzig 1920).

³⁾ R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 4. Aufl. (Leipzig u. Berlin 1914).

⁴⁾ T. B. Robertson, Die physikalische Chemie der Proteine (Dresden u. Leipzig 1912).

⁵⁾ R. Wintgen, Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure. (SB. d. Niederrhein. Ges. für Natur und Heilkunde in Bonn, Chemische Abteilung 1915; Collegium 1916, 301.)

⁶⁾ F. A. Hoffmann, Zentralbl. f. klin. Medizin 1889, 773, u. 1890, 521.

⁷⁾ O. Cohnheim, Zeitschr. f. Biol. 33, 489 (1896).

6 g Gelatine in etwa 30 ccm Wasser bei 70° gelöst. Nach dem Abkühlen im Thermostaten erhielt jede der Lösungen einen Zusatz von 50 ccm Salzsäure (0,1 bzw. 0,2 n) und 5 ccm Methylazetat. Nach dem Auffüllen mit Wasser von 25° auf 100 ccm und gutem Durchschütteln wurde von der Mischung in ausgedämpfte 50 ccm fassende Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas gefüllt, die mit Bleiblech beschwert und numeriert waren und bis zum Rand in dem Wasser eines großen, genau auf 25,0° eingestellten Thermostaten standen.

Von Zeit zu Zeit wurden mit einer Pipette 2 ccm des Reaktionsgemisches den Fläschchen entnommen, die Pipette außen mit Filtrierpapier abgewischt und der Inhalt in ein Becherglas entleert. Beim Entleeren der Pipette in der gewöhnlichen Weise würde man infolge der verschiedenen starken Benetzung der Pipettenwand, die durch die wechselnde Zähigkeit der einzelnen Gelatinelösungen bedingt ist, Fehler erhalten. Um nun bei allen Messungen stets den ganzen Inhalt der Pipette zu titrieren, wurde das aus der Pipette ausgelaufene Reaktionsgemisch mit Natronlauge (Indikator Phenolphthalein) zunächst auf schwach rot titriert, hierauf wieder in die Pipette aufgesaugt und nach dem abermaligen Auslaufen sorgfältig zu Ende titriert. Die Zeitintervalle t (in Minuten) rechnen von dem Augenblick, in dem der erste Tropfen Methylazetat mit der salzsäurehaltigen Gelatine in Berührung kam, bis zu dem Beginn der einzelnen Titrationsen, d. h. bis zu dem Augenblick, in dem der erste Tropfen Lauge in die zu titrierende Lösung fällt.

Der Anfangswert A_0 des Reaktionsverlaufes, bei dem also noch kein Methylazetat verseift ist, wurde, um Beobachtungsfehler auszuschalten, der Einfachheit halber in einem besonderen Versuch ohne Zusatz von Methylazetat für alle Messungen festgelegt: In einem 100 ccm Kölbchen wurden 50 ccm n-Salzsäure auf 100 ccm verdünnt. 2 ccm des Gemisches verbrauchten bei der Titration nach dem oben beschriebenen Verfahren 20,20 ccm einer 0,05 n NaOH. Hieraus berechnet sich der Anfangswert für die Messungen mit 0,05 und 0,10 n Salzsäure zu 2,02 und 4,04 ccm. Die Bestimmung des Endwertes A_∞ , der bei den konzentrierten Gelatinelösungen erst nach Monaten erreichbar ist, geschah ebenfalls in einem besonderen Versuche. Zu diesem Zweck wurde eine entsprechende Mischung ohne Gelatinezusatz angesetzt und nach mehrtägigem Stehen im Thermostaten titriert.

Tabelle I.

50 ccm 1,00 n HCl }
5 „ Methylazetat } in 100 ccm Wasser:

25,0° Zeit	I 0,05 n NaOH	II 0,05 n NaOH
1. VI.	—	—
5. VI.	44,47 ccm	44,57 ccm
6. VI.	44,56 ccm	44,57 ccm

Als Endwert A_∞ für eine 0,5 n Säure wurde 44,57 ccm gewählt; also $A_\infty - A_0 = 24,37$ ccm. Da bei allen Messungen dieselbe Menge Methylazetat in 100 ccm Lösung vorhanden war, ist dieser Wert für alle Messungen derselbe. Wir erhalten also für Anfangs- und Endwert der beiden Meßreihen folgende Zahlen:

Tabelle II.

25,0°	0,05 n HCl	0,10 n HCl
Anfangswert: A_0	2,02 ccm	4,04 ccm
Endwert: A_∞	26,39 ccm	28,41 ccm

Die Zwischenwerte A_t mußten je nach dem Gelatine-Gehalt um einen ihrer Azidität (siehe Seite 81) entsprechenden Betrag gekürzt werden. Diese Korrektur beträgt für 2 ccm bei einem Gehalt von z. B. 0,1; 0,2; 1; 3; 6 Proz. Gelatine 0,01; 0,01; 0,07; 0,28; 0,42 ccm 0,05 n-Lauge. Im allgemeinen wurden für jede Gelatine- und Salzsäurekonzentration mehrere voneinander unabhängige in besonderen Kölbchen angesetzte Versuchsreihen durchgeführt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten R geschah nach der bekannten Formel:

$$R = \frac{\log(A_\infty - A_0) - \log(A_\infty - A_t)}{t}$$

Die ersten und letzten Werte für R blieben wie üblich wegen Störung des Reaktionsverlaufes unberücksichtigt. (Ostwald-Luther, loc. cit. 527.) Als Beispiel einer Messung sei folgende angeführt.

Tabelle III.

Minuten	NaOH		$R \cdot 10^4$
	0,05 n	kor.	
0	—	[2,02]	—
1487	8,56	8,42	0,890
2195	10,95	10,81	0,886
2899	12,99	12,85	0,881
4367	16,67	16,53	0,900
5004	17,83	17,69	0,894
5912	19,33	19,19	0,896
6432	19,96	19,82	0,885
7417	21,16	21,02	0,886
		[26,39]	Mittel 0,890

Von einer mit der Zeit fortschreitenden Zersetzung der Gelatine — etwa einer hydrolytischen Spaltung — begünstigt durch die Anwesenheit der Säure, die sich in einer Veränderung der Konstante hätte äußern müssen, war nie etwas zu bemerken. Auf die Bestän-

digkeit von Rinderalbumin gegen verdünnte Säuren haben schon Manabe und Matula⁹⁾ hingewiesen.

Die Ergebnisse der Versuche mit 0,05n HCl sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV.
25,0°. 0,05n Salzsäure.

g Gelatine im Liter	Geschwindigkeitskonstante $R \cdot 10^4$	Im Mittel $R_{\text{gef.}}$	$R_{\text{ber.}}$	$b_{\text{gef.}}$	$b_{\text{ber.}}$
0	1,442; 1,448; 1,448	1,446	1,446	0,0500	0,0500
1	1,423; 1,423	1,423	1,418	0,0492	0,0490
2	1,381; 1,395; 1,402	1,393	1,389	0,0482	0,0480
5	1,318; 1,313; 1,315	1,315	1,305	0,0452	0,0451
10	1,182; 1,185; 1,185; 1,83	1,184	1,164	0,0410	0,0403
20	0,884; 0,890; 0,884; 0,888	0,886	0,883	0,0306	0,0305
30	0,595; 0,600	0,598	0,607	0,0207	0,0210
40	0,329; 0,337; 0,348	0,338	0,344	0,0117	0,0119
50	0,158; 0,130; 0,140; 0,146; 0,146	0,144	0,136	0,0050	0,0047
60	0,052; 0,052	0,052	0,052	0,0018	0,0018

Aus den Zahlen und Fig. 1 ergibt sich, daß die R-werte mit steigendem Gelatinegehalt zunächst proportional und etwa von 35 g Gelatine an immer weniger stark abnehmen.

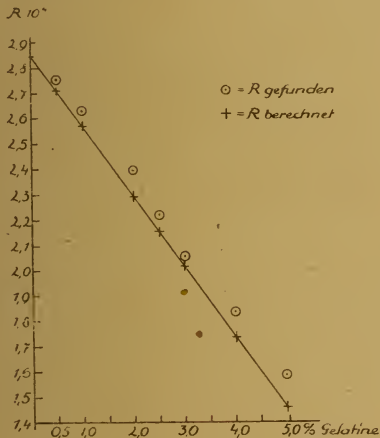


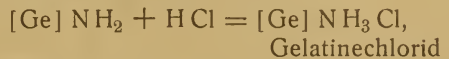
Fig. 1

Geschwindigkeitskonstante der Esterverseifung durch 0,05n HCl bei Gegenwart von Gelatine.

Da R als Maß der Geschwindigkeit der Esterverseifung proportional der Konzentration b der freien Wasserstoffionen ist, so können wir diese Konzentration aus den R-werten berechnen nach der Gleichung $b = Rc$, wo c eine Konstante bedeutet. Bei dem Versuch mit 0,05n Salzsäure ohne Gelatinezusatz erhalten wir $R = 1,446 \cdot 10^{-4}$. Nehmen wir an, daß die 0,05n Salzsäure vollständig in Ionen zerfallen ist¹⁰⁾, so wird $c = \frac{0,05}{1,446 \cdot 10^{-4}} = 345,8$.

Danach ergibt sich für die Lösung mit 0,05n HCl, wenn wir mit m die g Gelatine im Liter bezeichnen, für die Wasserstoffionenkonzentration die in Tabelle IV unter $b_{\text{gef.}}$ angegebenen Werte.

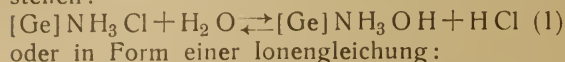
Daß Eiweißstoffe befähigt sind Wasserstoffionen in dieser Art zu binden, ist lange bekannt (siehe z. B. Höber, loc. cit. 141, 173, Pauli, loc. cit. 45) und wird fast allgemein darauf zurückgeführt, daß die elektrisch amphoteren Eiweißstoffe in Gegenwart von Säuren wie schwache Basen reagieren, mit diesen also salzähnliche, leicht hydrolysierende Verbindungen eingehen, etwa vom Typus des Chlorammoniums oder des Aluminiumchlorids, indem sich die Salzsäure an ein oder mehrere NH_2 -Gruppen anlagert. Nehmen wir zunächst einmal nur der Einfachheit halber an, daß nur eine NH_2 -Gruppe in Reaktion träte, so ließe sich folgendes Reaktionsschema aufstellen:



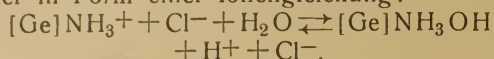
⁹⁾ Manabe u. Matula, Biochem. Zeitschr. 52, 391 (1913).

¹⁰⁾ Richtiger wäre es, den Dissoziationsgrad der Salzsäure mit in Rechnung zu setzen; doch ist es schwierig, hierfür den richtigen Wert zu ermitteln. So findet z. B. Ostwald 388,4 bei 25°; Green 397 bei 24,9°; Bray und Hunt 398,4 bei 25°; für $\Lambda_{20}^{\text{HCl}}$ (siehe Abegg, Handbuch 1913, IV₂, 139.) Noch größere Unsicherheit herrscht über den Wert von $\Lambda_{\infty}^{\text{HCl}}$. Wir haben deshalb vorläufig von einer Berücksichtigung des Dissoziationsgrades abgesehen, um so mehr, als auch R nicht streng proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist. (Siehe Lundén, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 196 (1904); 54, 542 (1906).)

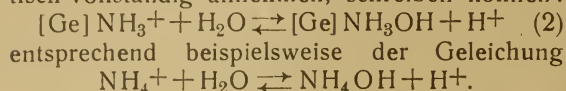
wo [Ge] den bei der Reaktion unbeeinflussten Gelatinekomplex bezeichnen soll. In wässriger Lösung würde sich dann ein Gleichgewicht einstellen:



oder in Form einer Ionengleichung:



Wie Manabe und J. Matula (loc. cit. 392) nachgewiesen haben, ist das Gelatinechlorid im Gegensatz zum Chlorid des Albumins praktisch vollkommen dissoziiert, so daß wir, wenn wir auch die Dissoziation der Salzsäure als praktisch vollständig annehmen, schreiben können:



Hiernach bilden sich bei der Einwirkung von Wasserstoffionen auf Gelatine Ionen der Gelatine, ebenso wie sich bei der Einwirkung von Wasserstoffionen auf Ammoniumhydroxyd Ammoniumionen bilden. Nun enthält aber, wie die anderen Eiweißstoffe, so auch die Gelatine zweifellos nicht eine sondern mehrere Amidogruppen; ferner kommen auch noch Stellen der Peptidbindung für die Salzsäureanlagerung in Betracht. Von L. Blasel und J. Matula¹¹⁾ ist in der Tat gezeigt worden, daß auch das Desaminoglutin, ein durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Gelatine erhaltenes Produkt, welches also aller Voraussicht nach keine endständigen NH_2 -Gruppen mehr besitzt, Wasserstoffionen zu binden vermag. Ferner haben Pauli und Sven Odén¹²⁾ berechnet, daß unter Berücksichtigung der Konzentration der freien Wasserstoff- und Chlorionen aus Leitfähigkeitsmessungen von Albumin-Salzsäuregemischen (Säuregehalt 0,075 n — 0,02 n) sich eine zunehmende Beweglichkeit der Proteinionen mit steigendem Säurezusatz ergibt, und daraus auf eine zunehmende Ladung der Ionen, also eine zunehmende Wertigkeit, geschlossen. Nach Pauli's Vorstellung findet nur in ganz niedriger Säurekonzentration die Bildung einwertiger Proteinionen statt, d. h. nur hier reagiert das Proteinion nach obigem Schema als einwertige Base; in höherer Konzentration hingegen werden mehrere Amidogruppen zur Salzbindung herangezogen. Proteine haben nicht eine sondern mehrere Dissoziationskonstanten von verschiedener schnell abnehmender Größe. Schon

bei zweiwertigen Säuren und Basen werden die Verhältnisse recht verwickelt und man kann wohl sagen, daß über die verschiedenen Dissoziationskonstanten mehrwertiger Basen und Säuren bisher wenig Sicheres bekannt ist. In den meisten Fällen hat man unter dem Gesichtspunkt der Stufendissoziation derartige Elektrolyte so behandelt, als ob sich zunächst und vornehmlich einwertige Ionen in wässriger Lösung bildeten. Diese Vorstellung wollen auch wir zunächst unserer Betrachtung zugrunde legen und demgemäß prüfen, ob unsere Messungen sich nach obigem Reaktionsschema deuten lassen.

Für das Gleichgewicht säurehaltiger salzfreier Ampholytlösungen hat Sørensen in seinen klassischen Proteinstudien¹³⁾ eine ausführliche Formel gegeben.

$$y = \frac{a - s + \frac{k_w \beta'}{k_b \alpha}}{2} \pm \sqrt{\frac{a - s + \frac{k_w \beta'}{k_b \alpha}}{4} + s \frac{k_w \beta'}{k_b \alpha}} \quad (3)$$

Darin bedeutet y die Konzentration der vom Ampholyten nicht gebundenen Säure; da wir annehmen, die freie Säure sei ganz in Ionen zerfallen, so wird für uns $y = b$; a die Äquivalentkonzentration des Ampholyten; nehmen wir an, das Glutin reagiere als einsäurige Base, so wird $a = \frac{m}{M}$, wenn m die g Gelatine im

Liter bedeuten und mit M das Molekulargewicht der Gelatine bezeichnet wird; s die Äquivalentkonzentration der zugesetzten Säure, die wir mit n bezeichnen; k_w ist das Ionenprodukt des Wassers (bei $25^\circ = 1,1 \cdot 10^{-14}$); k_b die basische Dissoziationskonstante des Ampholyten; darnach wird $\frac{k_w}{k_b} = K$, die Hydrolysenkonstante. α und β' bedeuten die Dissoziationsgrade der Säure und des Ampholytsalzes. Bei seinen Berechnungen setzt Sørensen den Dissoziationsgrad des Ampholytsalzes gleich dem von NH_4Cl in derselben Konzentration. Ueber den Dissoziationsgrad des NH_4Cl gilt aber das Seite 83 für Salzsäure Gesagte¹⁴⁾. Wir haben deshalb und auch aus andern Gründen¹⁵⁾ geglaubt, $\alpha = \beta'$ setzen

¹¹⁾ L. Blasel u. J. Matula, Biochem. Zeitschr. 58, 417 (1914.)

¹²⁾ Pauli u. Sven Odén, Anzeig. d. Akad. d. Wissenschaften Wien, Nr. 24 (1913.)

¹³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 103, 134 (1918).

¹⁴⁾ Siehe Abegg, Handbuch 1907, III, 259. Mit den meist benutzten Zahlen wird der Dissoziationsgrad des NH_4Cl kleiner als der der Salzsäure derselben Konzentration, was wohl unwahrscheinlich ist.

¹⁵⁾ Wie Manabe u. Matula, Biochem. Zeitschr. 52, 381, 392 (1913) gezeigt haben, werden bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Rinderalbumin

zu dürfen, schon um die Rechnung zu vereinfachen. Dann geht Gleichung (3) über in

$$b = -\frac{1}{2}\left(\frac{m}{M} - n + K\right) \pm \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{m}{M} - n + K\right)^2 + K n^{16}}. \quad (4)$$

Gleichung (4) erhält man natürlich auch unter den oben gemachten Voraussetzungen unmittelbar aus der Gleichung für die Hydrolysenkonstante

$$K = \frac{b \left[\frac{m}{M} - (n - b) \right]}{n - b} = \frac{b m}{M (n - b)} - b \quad (5)$$

$$\text{gemäß } [\text{Ge}]\text{NH}_3\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Ge}]\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{m}{M} - (n - b) \quad b \quad n - b$$

Nach Formel (4) ergibt sich aus den oben angegebenen (b proportionalen) $R_{\text{gef.}}$ -Werten durch Ausgleichrechnung $M = 1014^{17}$ und $K = 4,139 \cdot 10^{-4}$. Hieraus ergibt sich für die basische Dissoziationskonstante

$$k_b = \frac{k_w}{K} = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{4,14 \cdot 10^{-4}} = 2,7 \cdot 10^{-11}.$$

Für Alanlylglyzin, Glyzylglyzin und Leuzylglyzin (wohl die einzigen bisher untersuchten amphoterer Stoffe mit Peptidbindung) beträgt, k^b 2,1 u. 2,0 u. $3,1 \cdot 10^{-11}$ (Lundén, s. u.). Hiermit sind die unter $R_{\text{ber.}}$ und $b_{\text{ber.}}$ angegebenen Werte berechnet. Wie man sieht, stimmen die gefundenen und berechneten Werte gut überein. Man kann also nach Gleichung (4) die unter der Annahme abgeleitet ist, Gelatine reagiere wie eine schwach einsäurige Base, die Wasserstoffionenkonzentration im Gleichgewicht Glutin-Salzsäure berechnen.

Berechnet man mit denselben Werten für M und K und dem Faktor $c = \frac{0,1}{2,850 \cdot 10^{-4}} = 350,9$ (s. oben) R und b für die Konzentration 0,1 der Salzsäure, so erhält man die in Tabelle V und Fig. 2 angegebenen Werte.

Tabelle V.
25,0°. 0,10 n Salzsäure.

g Gelatine im Liter	Geschwindigkeitskonstante $R \cdot 10^4$	Im Mittel $R_{\text{gef.}}$	$R_{\text{ber.}}$	$b_{\text{gef.}}$	$b_{\text{ber.}}$
0	2,843; 2,857	2,850	2,850	0,1000	0,1000
5	2,747; 2,760	2,754	2,710	0,0966	0,0951
10	2,623; 2,636	2,630	2,570	0,0923	0,0902
20	2,395; 2,400	2,398	2,291	0,0842	0,0804
25	2,220	2,220	2,151	0,0779	0,0755
30	2,054	2,054	2,012	0,0721	0,0706
40	1,836	1,836	1,733	0,0644	0,0608
50	1,589	1,589	1,456	0,0558	0,0511

Die gefundenen Werte sind durchweg etwas größer als die berechneten. Worauf dies zurückzuführen ist, läßt sich schwer sagen. Sicher werden hierbei die in der Rechnung

Chlorionen in steigendem Maße gebunden. Beim salzsauren Glutin dagegen ist die Dissoziation bedeutend stärker.

Nach Arrhenius ist in einem Gemisch zweier starker Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion der Dissoziationsgrad jedes Elektrolyten durch die Konzentration des gemeinsamen Ions bestimmt.

¹⁶⁾ Diese Gleichung haben wir auch in der oben angeführten vorläufigen Mitteilung unserer Berechnung zu Grunde gelegt.

¹⁷⁾ Einen annähernden Wert von M erhält man natürlich auch aus Fig. 1, wenn man den oberen geradlinig verlaufenden Teil der Kurve bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse verlängert. Bei 5,1 Proz. Gelatine würde R in Gegenwart von 0,05 n HCl gleich 0, wenn keine Hydrolyse einträte, d. h. bei diesem Punkte wären alle H-Ionen verschwunden. 1 Mol. HCl würde also rund 1020 g Gelatine binden.

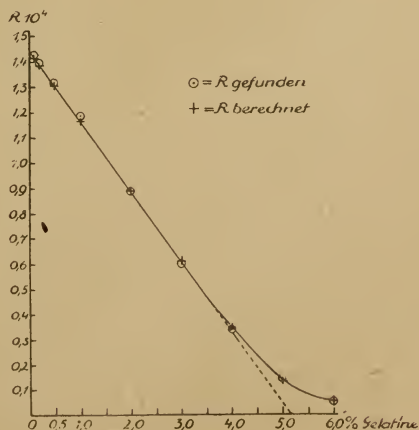


Fig. 2

Geschwindigkeitskonstante der Esterverseifung durch 0,10 n HCl bei Gegenwart von Gelatine.

nicht mit berücksichtigten und wie oben auseinandergesetzt schwer mit Sicherheit zu schätzenden Dissoziationsgrade der Elektrolyte und während der Verseifung die sog. Neutralsalzwirkung eine Rolle spielen. Würden, woran man zunächst denken könnte, in Gegenwart der stärkeren Salzsäure noch neue NH_2 -Gruppen zur Salzbildung herangezogen, so ist im Gegenteil eine Verminderung der H-Ionen, also eine Abweichung in der entgegengesetzten Richtung zu erwarten. Aus den $R_{\text{gef.}}$ -Werten ergibt sich schätzungsweise $M = 1090$. Da die lufttrockene Gelatine noch 17,25 Proz. Wasser enthält, also 82,75 Proz. trockne Gelatine, ist noch eine Korrektur anzubringen. Nach Formel (5) ergibt sich für zwei verschiedene salzsaure Lösungen lufttrockener Gelatine

$$K = \frac{m_1 b_1}{M(n - b_1)} - b_1 = \frac{m_2 b_2}{M(n - b_2)} - b_2,$$

daraus folgt

$$M = \frac{1}{b_2 - b_1} \left[\frac{b_2 m_2}{n - b_2} - \frac{b_1 m_1}{n - b_1} \right] \quad (6)$$

für 82,75 Proz. Gelatine hat man m_1 und m_2 noch mit dem Faktor $f = \frac{82,75}{100} = 0,8275$ zu

multiplizieren, also auch $M = 1014$; folglich $M_{\text{H}_2\text{O frei}} = 839$. Die Hydrolysenkonstante $K = 4,139 \cdot 10^{-4}$ ändert sich nicht, da in Gleichung (5) sowohl m wie M mit f zu multiplizieren sind. Diese Verhältnisse ergeben sich auch ohne weiteres aus den Figuren 1 und 2. Unter Berücksichtigung der Korrektur für das Wasser rücken alle Werte auf der x-Achse proportional nach links. Dadurch tritt eine Parallelverschiebung der ganzen Kurve und damit auch eine Verschiebung des Schnittpunktes ihres geraden Teiles mit der Abszissenachse, welche M bestimmt, nach links ein. Krümmung und Richtung der Kurve, von denen K abhängt, bleiben unverändert.

Der K -Wert kann keinen großen Anspruch auf Genauigkeit machen, da er sich natürlich nur aus dem verhältnismäßig kleinen Krümmungsstück der Kurve ergibt.

Wir haben sodann geprüft, ob auch die Messungen von Pauli und seinen Mitarbeitern¹⁸⁾ sich nach Gleichung (4) berechnen lassen. Wir haben zu diesem Zweck nicht den langwierigen Weg der Ausgleichrechnung eingeschlagen, sondern folgenden. Schreibt man Gleichung (5) in der

Form: $b = \frac{1}{M} \cdot \frac{m \cdot b}{n - b} - K$, so drückt diese

aus, daß b eine lineare Funktion von $\frac{mb}{n - b}$ ist. Trägt man also zusammengehörige Werte von b und $\frac{mb}{n - b}$ in ein Koordinatensystem ein,

so muß man, wenn die Messungen sich nach Formel (4) ausdrücken lassen, eine gerade Linie erhalten. Wie Fig. 3 zeigt, ist das im großen und ganzen der Fall. Die Werte in der Nähe des Nullpunktes der Geraden konnten nicht alle eingezeichnet werden. Auch der letzte Wert in der Tabelle IIb von L. Blasel und J. Matula, loc. cit., ist in der Figur nicht berücksichtigt. Er liegt nicht in der Fortsetzung der Geraden sondern höher¹⁹⁾, der nächst höhere ebenfalls nicht mit aufgenommene Wert aus der Kurvenangabe (Pauli u. Hirschfeld, loc. cit., 256) entnommen, liegt aber wieder auf der Verlängerung der Geraden.

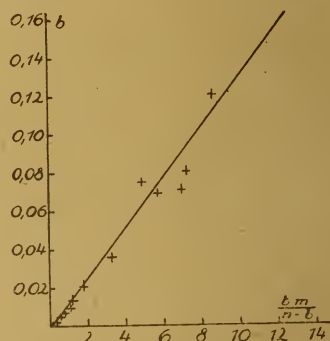


Fig. 3

Glutin (berechnet nach Zahlen von Pauli, Matula, Blasel, Manabe, Hirschfeld; Biochem. Zeitschrift 52, 369; 58, 417; 62, 245).

Aus den Werten für 1 Proz. Glutin und $2,0 \cdot 10^{-2}$ und $5,0 \cdot 10^{-3}$ haben wir $M = 881,4$,

$$K = 1,473 \cdot 10^{-4}, \quad k_b = \frac{0,6 \cdot 10^{-14}}{1,47 \cdot 10^{-4}} = 4,08 \cdot 10^{-11}$$

berechnet. (Daß dieser Wert für Zimmertemperatur größer ist als der von uns bei 25° ermittelte liegt wohl auch daran, daß in den Rechnungen mit Pauli's usw. Zahlen bei b der Dissoziationsgrad der Salzsäure berücksichtigt ist.)

In der folgenden Tabelle VI sind die gefundenen und die nach Formel (4) berechneten

¹⁸⁾ K. Manabe u. J. Matula, Biochem. Zeitschr. 52, 369 (1913); Wo. Pauli u. M. Hirschfeld, 62, 245 (1914); L. Blasel u. J. Matula, 58, 417 (1914).

¹⁹⁾ Dieses könnte man darauf zurückführen, daß bei der hohen H^+ -Konzentration mehr Amidgruppen sich an der Salzbildung beteiligen. Für diesen Punkt berechnet sich M zu $vd\ 500$.

Werte zusammengestellt. Bei dieser Rechnung haben wir wie gesagt für n nicht die Konzentration der gesamten Säure sondern nur den nach den Angaben Pauli's und seiner Mitarbeiter berechneten dissoziierten Anteil derselben zu Grunde gelegt. Entsprechend dem Verlauf der Geraden ist auch hier die Uebereinstimmung befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß die Messungen — wohl bei wechselnder Zimmertemperatur²⁰⁾ ausgeführt — manchmal auch unter sich beträchtlich abweichen (siehe die beiden Versuche mit 1 Proz. Gelatine und $5 \cdot 10^{-3}$ n Salzsäure).

Tabelle VI.

n HCl	b	
	gef.	ber.
1 Proz. Gelatine		
$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$
2,0	$8,02 \cdot 10^{-3}$	$8,02 \cdot 10^{-3}$
2,0	6,93	8,02
1,5	3,60	3,57
1,0	$9,78 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-4}$
1,0	8,72	5,88
$7,0 \cdot 10^{-3}$	1,58	2,05
5,0	1,07	1,07
5,0	1,57	1,07
3,0	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$
0,75 Proz. Gelatine		
$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$	$3,85 \cdot 10^{-2}$
2,0	$7,56 \cdot 10^{-3}$	$10,77 \cdot 10^{-3}$
1,0	1,34	$1,80 \cdot 10^{-3}$
0,5 Proz. Gelatine		
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$
1,0	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,92 \cdot 10^{-4}$	$4,96 \cdot 10^{-4}$
2,5	1,42	1,04
0,25 Proz. Gelatine		
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$
1,0	$7,12 \cdot 10^{-3}$	$6,89 \cdot 10^{-3}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,03	2,21
2,5	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$
1,25	$13,77 \cdot 10^{-5}$	$9,81 \cdot 10^{-5}$

Es war von Interesse, welche Resultate mit unserer Berechnungsweise die Messungen von Manabe und J. Matula²¹⁾ sowie von L.

²⁰⁾ Die Hydrolyse der Salze sehr schwacher Basen mit sehr starken Säuren nimmt allerdings nur unbedeutend mit der Temperatur zu. (Lundén, Affinitätsmessungen, Stuttgart 1908, S. 69. Walker, Einf. i. d. phys. Chemie, 2. Aufl., Braunschweig 1914, S. 407).

²¹⁾ Manabe u. J. Matula, loc. cit. 52, 394.

Blasel und J. Matula²²⁾ am Desaminoglutin ergeben würden.

Desaminoglutin (Manabe und J. Matula): 8 Wochen dialysiert, C_H einer 0,15prozentigen Lösung $3,14 \cdot 10^{-7}$. Zusammengehörige Werte von $\frac{mn}{n-b}$ und b liegen nicht auf einer geraden Linie. $M \approx 224,2$ (aus Versuch 1 und 3, loc. cit. 394).

Desaminoglutin (L. Blasel und J. Matula): 2 Wochen dialysiert, C_H einer 0,75prozentigen Lösung $1,79 \cdot 10^{-5}$. Zusammengehörige Werte von $\frac{mn}{n-b}$ und b liegen auf einer geraden Linie (s. Fig. 4) $M = 918,3$ (aus Versuch 1 und 5, loc. cit. 432) $K = 9,4 \cdot 10^{-4}$, $k_b = 6,4 \cdot 10^{-12}$. Trotz Verlust der endständigen NH_2 -Gruppen hat sich das „Molekulargewicht“ nicht wesentlich geändert. (Nach den Angaben von Wo. Pauli²³⁾ sollte man etwa 820 erwarten), ein Resultat, das wiederum für $M_{\text{Glutin}} = 839$ spricht, denn sicher neigt das Desaminoglutin noch mehr zur Bildung nur einwertiger Ionen als das Glutin.

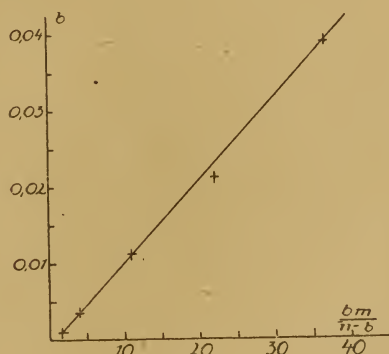


Fig. 4

Desaminoglutin (berechnet nach Zahlen von Blasel und Matula; Biochem. Zeitschr. 58, 423).

Auf einem andern Wege ist das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure von H. R. Procter²⁴⁾ untersucht worden. Er ließ Gelatine in verdünnter Salzsäure bis zum Eintritt des Gleich-

²²⁾ L. Blasel u. J. Matula, loc. cit. 58, 417.

²³⁾ Wo. Pauli, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 70.

²⁴⁾ H. R. Procter, Kolloidchem. Beih. 2, 243 (1911); Journ. Chem. Soc. 105, 313 (1914). British Assoc. for the Advancement of Science, First Rep. on colloid Chemistry and its industrial applications 1917, 5. (Procter gibt hier eine zusammenfassende Darstellung des Problems vom gerbereitechnischen Standpunkt.)

gewichts quellen, setzte die gequollenen abgetrockneten Stücke dann der Einwirkung von festem Kochsalz aus, wodurch diese unter Abgabe der überschüssigen salzsauren Lösung bis zur hornartigen Konsistenz einschrumpfen und bestimmte durch Titration die Säuremenge, welche gebunden bleibt. Unter der Annahme, daß das Glutin eine bei niedriger Säurekonzentration zu vernachlässigende zweite basische Valenz²⁵⁾ hat, fand er aus der so ermittelten Hydrolysenkurve ein Verbindungsgewicht von 839. J. A. Wilson²⁶⁾ ist der Ansicht, daß die zweite Valenz von beginnender Zersetzung herühre oder durch Analysenfehler vorgetäuscht sei und berechnete mit Procter's Daten 768. In ähnlicher Weise untersuchte V. Kubelka²⁷⁾ das verwickelte Gleichgewicht Salzsäure-Hautpulver und berechnet, daß die bei niedriger Konzentration der Säure vermutlich entstehende Verbindung auf 1 Grammäquivalent Salzsäure 977 g Hautkollagen enthält.

M. Berrar²⁸⁾ fand, daß Glutin beim Fällen mit einem Gemisch von Pikrinsäure und Quecksilberjodid-Jodkalium unabhängig von den Mengenverhältnissen auf 823 g stets 1 Mol HCl aufnimmt. A. Guttenberg²⁹⁾ maß die Salzsäurebindung des Glutins mit Hilfe der Günzberg'schen (Phlorogluzin-Vanillin) Reaktion. Aus seinen Zahlen ergibt sich, daß 1 Mol HCl 788 g Glutin äquivalent ist. Von Procter (loc. cit.) ist auch schon darauf hingewiesen worden, daß der von ihm und uns gefundene Wert 839 der Formel $C_{35}H_{57}O_{13}N_{11}$ entspricht, welche den analytischen Resultaten von Schützenberger und Bourgeois ebenso gut gerecht wird wie die von diesen vorgeschlagene $C_{76}H_{124}O_{29}N_{24}$. Aus Siedepunkterhöhungen wässriger Gelatinelösungen verschiedener Konzentration erhielt C. Paal³⁰⁾ für das Molekulargewicht der Gelatine Werte, die zwischen 878 und 960 liegen. Alles dies scheint unserer Ansicht nach darauf hinzudeuten, daß Glutin (falls es überhaupt eine einheitliche Substanz ist) in wässriger Lösung bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure und ebenso in

der Hitze in eine Verbindung vom Äquivalentgewicht, vielleicht auch vom Molekulargewicht 800—900 übergeht. Gegen das Molekulargewicht sprechen außer den bereits oben ausinandergesetzten Gründen noch zahlreiche andere.

Zwar sind nach G. Bredig³¹⁾ das Hydrazin, das Guanidin und der Harnstoff, obwohl sie mehrere Amidogruppen haben, ausgesprochen einsäurige Basen, und Hydrazin läßt sich scharf als einsäurige Base titrieren. Die freien Amidogruppen der Monochlorhydride dieser Verbindungen zeigen also nur noch verschwindend geringe basische Reaktion. Aber das basische Chlorhydrid des Aethylenamins ist bereits erheblich stärker basisch als das basische Chlorhydrid des Hydrazins. So zeigen wässrige Hydrazindichloridlösungen fast dieselbe Leitfähigkeit wie sich für ein Gemisch von 1 Mol Salzsäure und 1 Mol Hydrazinmonochlorid berechnet. Wässrige Lösungen von Aethylenaminindichlorhydrid zeigen aber ungefähr nur die Hälfte der Leitfähigkeit wie sich für ein Gemisch von 1 Mol Salzsäure und 1 Mol Aethylenaminmonochlorhydrid berechnet. Aethylenamin läßt sich bereits scharf zweibasisch titrieren. G. Bredig zeigte ferner, daß auch das Dichlorid des Lysins, welches uns als wohldefiniertes Spaltungsprodukt des Eiweiß hier besonders interessiert, stark hydrolysiert, während das Monochlorid kaum Spuren von Hydrolyse zeigte. A. Kanitz³²⁾ hat dann die erste und zweite basische Dissoziationskonstante einiger bekannter Eiweißabbauprodukte genauer untersucht und fand:

	Erste basische Dissoziationskonstante		Zweite basische Dissoziationskonstante
		25°	
Histidin	$5,7 \cdot 10^{-9}$		$5,0 \cdot 10^{-13}$
Arginin	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$		$2,2 \cdot 10^{-12}$
Lysin	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$		$1,1 \cdot 10^{-12}$

Die zweite Konstante ist also gegenüber der ersten sehr schwach.

Aus den nachher noch zu besprechenden Versuchen über die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylazetat in Gegenwart solcher Ampholytsalze fand er beim Histidindichlorid in der Verdünnung 10 als das 100fache des hydrolysierten Molenbruchteils $100 \times = 31,8$; beim Lysindichlorid in der Verdünnung 10 bzw. $20 \cdot 100 \times = 22,4$ und $30,8$; beim Arginindinitrat

³¹⁾ G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 315 (1894).

³²⁾ A. Kanitz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 476 (1906).

²⁵⁾ Für die 1. und 2. basische Dissoziationskonstante ergeben sich die Werte $0,5 \cdot 10^{-11}$ u. $0,6 \cdot 10^{-14}$.

²⁶⁾ J. A. Wilson, Journ. of the American Leather Chemist's Association 12, 108 (1917).

²⁷⁾ V. Kubelka, Koll.-Zeitschr. 23, 57 (1918).

²⁸⁾ M. Berrar, Biochem. Zeitschr. 47, 205 (1912).

²⁹⁾ A. Guttenberg, Münchener med. Wochenschrift 43, 147 (1896).

³⁰⁾ C. Paal, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 25, 1202 (1892).

in der Verdünnung $10,75 \cdot 100 \times = 19,5$. Trotzdem also die zweiten basischen Dissoziationskonstanten sehr schwach sind, macht augenscheinlich bei Säureüberschuß die Salzbildung bei der ersten Gruppe nicht halt. Wir haben nun nach Angaben von A. Kanitz und entsprechenden Messungen von J. Walker³³⁾ aus Harnstoff nach Formel (6) aus je zwei Messungen das Molekulargewicht M berechnet. J. Walker fand als Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit C für seine n Salzsäure 0,00315,

für das Gemisch 1 Mol Salzsäure und $\frac{1}{2}$ Mol Harnstoff 0,00228; für 1 Mol Salzsäure und 4 Mol Harnstoff 0,000503. A. Kanitz, loc. cit. für 0,1 n Salzsäure $C = 3,165 \cdot 10^{-4}$, für Histidindichlorid ($V = 10$) $C = 1,01 \cdot 10^{-4}$, für Histidinhydrochlorid ($V = 10$) $C = 1,84 \cdot 10^{-6}$ (C zeigte schlechte Konstanz; $1,84 \cdot 10^{-6}$ ist das Mittel aus den drei ersten Werten), für Lysindichlorid ($V = 10$) $C = 7,07 \cdot 10^{-5}$ und für Lysindichlorid ($V = 20$) $C = 4,88 \cdot 10^{-5}$. Daraus ergaben sich für Formel (6) folgende Zahlen:

Tabelle VII.

	m_1	m_2	n_1	n_2	b_1	b_2	M nach Formel (6)	M
Harnstoff . . .	10	240	1	1	0,7238	0,1597	59,87	60
Glyzin*) . . .	30,024	30,024	0,1	0,5	$1,306 \cdot 10^{-3}$	$106,42 \cdot 10^{-3}$	73,5	75
Histidin . . .	10	10	0,2	0,1	0,03191	0,0005813	91,01	155
Lysin . . .	14,6	7,3	0,2	0,1	0,02234	0,01542	73,0	146
Glyzylglyzin*) . .	26,42	26,42	0,1	0,2	$0,7047 \cdot 10^{-3}$	$0,0760 \cdot 10^{-3}$	137,9	132,1

*) S. P. L. Sørensen, Zeitschr. f. physik. Chemie 103, 151 (1918).

*) K. G. Dernby, Comp. rend. du Laboratoire de Carlsberg 11, 269 (1916).

Bei Harnstoff und Glyzin ergibt sich also das theoretische Molekulargewicht, bei Lysin die Hälfte, beim Histidin mit dem 2. und 3. Stickstoffatom im Ring ein mittlerer Wert³⁴⁾. Das Glyzylglyzin reagiert also bei Gegenwart von Salzsäure nicht mit dem Peptidstickstoff. Wenn also auch das Desaminoglutin noch H-Ionen bindet, brauchen doch den Peptidstickstoffatomen im Glutin noch keine nennenswerten basischen Eigenschaften zugeschrieben zu werden³⁵⁾.

Trotzdem sind wir schließlich der Meinung, daß, wenn auch bei der Salzsäurebindung des Glutins hauptsächlich eine basische Gruppe sich beteiligt, man nicht ohne weiteres nach Formel (4) 839 als das Molekulargewicht des Glutins annehmen kann. Man tut vielmehr besser, dieser Zahl vorläufig nur den Wert eines Verbindungs- oder Äquivalentgewichtes zuzuschreiben und dementsprechend unserer Hydrolysenkonstanten bzw. Dissoziationskonstanten den Wert einer mittleren oder reduzierter Konstanten im Sinne

³³⁾ J. Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 324 (1889).

³⁴⁾ Vielleicht rührt die Abweichung aber auch von dem ungenauen C -Wert her (siehe oben).

³⁵⁾ Die Untersuchung synthetischer Polypeptide in dieser Richtung ist in Angriff genommen.

von Wo Pauli und M. Hirschfeld³⁶⁾. Vom rein chemischen Standpunkte aus kann man schon aus der Art und Zahl der Spaltungsprodukte des Glutins auf ein weit höheres Molekulargewicht schließen. Aus den relativen Mengen dieser Spaltungsprodukte nach D. D. van Slyke³⁷⁾ und ihrem Stickstoffgehalt berechnete so D. J. Lloyd³⁸⁾ kürzlich als niedrigstes Molekulargewicht der Gelatine angenähert 10300. Immerhin bleibt es unserer Meinung nach sehr beachtenswert, daß Paal's Molekulargewicht aus der Siedepunktserhöhung praktisch mit dem Wert 839 übereinstimmt.

In rein wässriger Lösung, also ohne Salzsäurezusatz und bei gewöhnlicher Temperatur liegen natürlich ganz andere Verhältnisse vor. Nach Zähigkeit, osmotischem Druck, Diffusionsgeschwindigkeit und ultramikroskopischem Aussehen zu schließen, handelt es sich hier nicht um Einzelmoleküle sondern um Molekülaggregate.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

³⁶⁾ Wo. Pauli u. M. Hirschfeld, Biochem. Zeitschr. 62, 256 (1914).

³⁷⁾ D. D. van Slyke, Journ. Biol. Chem. 10, 15.

³⁸⁾ D. J. Lloyd, Biochem. Journ. 14, 147 (1920).

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüp-p-o-Cramer (München).

(Eingegangen am 5. Nov. 1920.)

1.1. Die Anfärbung als Oberflächenreagens.

Es ist bekannt, daß die Fähigkeit der Silberhaloide zur optischen Sensibilisierung *ceteris paribus* mit abnehmender Korngröße zunimmt. So zeichnen sich vor allem die sogen. kornlosen Emulsionen, wie sie für das Lippmannsche Interferenzfarbenverfahren verwendet werden, dadurch vor den gröberkörnigen Bromsilberschichten aus, daß sie mit größter Leichtigkeit die für diese Schichten erforderliche Empfindlichkeit für alle Strahlen des sichtbaren Spektrums erzielen lassen, selbst mit Farbstoffen, die durchaus nicht zu den besten Sensibilisatoren zählen¹⁾. Es ist verständlich und vom Verfasser²⁾ auch schon 1902 als Begründung dieses Verhaltens betont worden, daß mit abnehmender Korngröße, also zunehmender spezifischer Oberfläche die Fähigkeit zur Anfärbung der Silberhaloide zunehmen muss. Die Oberfläche ist also für die Anfärbung, soweit diese sich in der optischen Sensibilisierung dokumentiert, von ganz erheblichem Einfluss.

In der Reihenfolge der Silberhaloide Chlor-, Brom- und Jodsilber besteht nun insofern ein bemerkenswerter und bisher ungeklärter Antagonismus, als einerseits die Fähigkeit zur optischen Sensibilisierung beim Chlorsilber grösser ist als beim Bromsilber, während beim Jodsilber anscheinend überhaupt keine Sensibilisierung erzielt werden kann³⁾, andererseits aber die Fähigkeit zur direkt sichtbaren Anfärbung beim Jodsilber am größten zu sein scheint, worauf dann Bromsilber und zuletzt das Chlorsilber folgt. Ueber die Anfärbbarkeit der verschiedenen Silbersalze hat wohl am gründlichsten Karl Kieser⁴⁾ gearbeitet. Zwar weisen die Untersuchungen Kiesers auf manche Unstimmigkeiten in dieser Beziehung, insofern als in manchen Fällen Chlorsilber stärker angefärbt wurde als Bromsilber und dieses stärker als Jodsilber, indessen kommt

doch Kieser⁵⁾ zu dem Ergebnis, daß im grossen und ganzen die aufgenommenen Farbstoffmengen für Jodsilber größer sind als für Bromsilber und für dieses größer als für Chlorsilber.

Von der großen Anfärbbarkeit des Jodsilbers machte A. Traube⁶⁾ einen praktischen Gebrauch in seinem Diachromieverfahren. Nach Traube's Untersuchungen ist das Jodsilber in seiner Anfärbbarkeit den andern Silberhaloiden ganz außerordentlich überlegen, insbesondere bei der Aufnahme basischer Farbstoffe. Traube ging bei seinen Vergleichen über die Anfärbbarkeit der verschiedenen Silberhaloide von entwickelten mittelkörnigen Halogensilberschichten aus, die er nach bekannten Methoden erneut in die Haloide überführte. Man könnte danach für gesichert halten, daß es sich hier auch um Haloide wenigstens annähernd gleicher spezifischer Oberfläche gehandelt hat und daß die stärkere Anfärbbarkeit des auf diese Weise erhaltenen Jodsilbers tatsächlich auf die chemische Natur des Jodsilbers zurückzuführen sein müßte. Verschiedene später zu berührende Tatsachen und der bereits erwähnte Antagonismus gegenüber der optischen Sensibilisierung weckten in mir die Vermutung, daß die Resultate sowohl von Kieser wie von Traube nicht die Möglichkeit ausschlossen, daß es sich doch um Präparate verschiedener spezifischer Oberfläche gehandelt hat und daß kolloidchemische Verschiedenheiten der Silberhaloide hier von größerer Bedeutung sein könnten als die rein chemische Natur der Silbersalze. Hierbei brauchte es sich nicht um die äußere mikroskopisch erkennbare Größe und Struktur der Silberhaloide zu handeln, vielmehr war anzunehmen, daß wie in vielen anderen Fällen die innere Struktur der Körner den Ausschlag geben würde.

Trockenplatten aus reinem Bromsilber mittlerer Korngröße wurden 2 Minuten lang in 1prozentiger Jodkaliumlösung gebadet und gewaschen. Ob man sie naß oder getrocknet verwendet, macht keinen Unterschied; auch ändert es nichts an dem Resultat, ob man länger mit der Jodsalzlösung behandelt. Solche

⁵⁾ Kieser, z. B. a. a. O. 83 u. 90.

⁶⁾ A. Traube, Ein neues Dreifarben-Kopierverfahren (Atel. d. Photogr. 1907, Heft 2 u. 3).

¹⁾ Vgl. Lüp-p-o-Cramer, Untersuchungen über das Lippmann'sche Farbenverfahren (Phot. Korr. 1900, 552 u. 685; Eder's Jahrb. 1901, 23).

²⁾ Lüp-p-o-Cramer, Eder's Jahrb. 1902, 54.

³⁾ Lumière u. Seyewetz, Eder's Jahrb. 1897, 29; Lüp-p-o-Cramer, Zeitschr. f. wiss. Phot. 1903, 17; Eder's Jahrb. 1903, 46. Vgl. auch meine Arbeit über optische Sensibilisierung (Phot. Ind. 1916, Heft 6 u. 8).

⁴⁾ K. Kieser, Beiträge zur Chemie der optischen Sensibilisation von Silbersalzen. Inaug.-Diss. (Freiburg i. Br. 1904).

gänzlich in Jodsilber umgewandelte Schichten wurden nun neben den ursprünglichen Bromsilberplatten in verschiedenen Farbstofflösungen einige Minuten lang gebadet. Um die gleichzeitig eintretende Anfärbung der Gelatine zu beseitigen, die das Resultat der Anfärbung der Silberhaloide verdecken kann, wurde nach Traubes Vorgang nach der Anfärbung mit basischen Farbstoffen kurz mit sehr verdünnter Essigsäure, bei sauren Farbstoffen dagegen mit stark verdünnter Pottaschelösung gewaschen. Nicht alle Farbstoffe lassen sich auf diese Weise leicht aus der Gelatine entfernen, z. B. nicht das Erythrosin. Dagegen eigneten sich gut die basischen Farbstoffe Methylviolett, Phenosafranin und Pinachrom, von sauren Farbstoffen das Säuregrün. (Konzentration 1:2000 bis 1:20000). In allen Fällen tritt übereinstimmend eine enorme Ueberlegenheit des aus dem Bromsilber entstandenen Jodsilbers in der Anfärbbarkeit hervor. Die Bromsilberplatte färbt sich nur schwach, in Säuregrün fast gar nicht an, während die Jodsilberplatte in den Farbbädern eine ganz intensive Färbung erhält. Während nach wenigen Minuten die Bromsilberschicht auch auf der Rückseite schon schwach gefärbt erscheint, dringt bei der Jodsilberplatte der Farbstoff sehr langsam durch die Schicht, da er zunächst in den oberen Lagen von dem ihn begierig aufsaugenden Jodsilber zurückgehalten wird. Trocknet man genügend stark angefärbte Platten, so ist die ursprünglich ganz glänzende Jodsilberschicht ganz matt und läßt sich beim Reiben mit dem Finger „polieren“, während bei der schwach angefärbten Bromsilberschicht keine Oberflächenveränderung beobachtet wird. Es sind dies Erscheinungen, die nicht nur äußerlich, sondern sogar ihrem Wesen nach verwandt sind mit denen bei der physikalischen Entwicklung von Jodsilberschichten, die auch dann auftreten, wenn man Bromsilberschichten nach der Belichtung zum Zwecke der Keimbloßlegung mit Jodsalzlösung behandelt hat⁷⁾.

Bei genügend langer Einwirkung (24 Stunden) z. B. von 200 cm einer Phenosafraninlösung 1:20000 wird die Farblösung durch die Jodsilberplatten (4 Stück 9 : 12 cm) fast gänzlich entfärbt und eine ungefähre Berechnung ergab, daß das Jodsilber rund 0,12 Prozent seines Eigengewichtes an Farbstoff aufgenommen hatte, während beim Bromsilber eine derartige Bestimmung wenigstens unter gleichen Bedingungen wegen der Geringfügigkeit der Anfärbung wohl unausführbar sein dürfte.

⁷⁾ Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1914, 404.

Wegen des vermuteten Zusammenhanges zwischen der Eignung des durch Jodsalz umgewandelten Bromsilbers in Jodsilber zur physikalischen Entwicklung und der Anfärbungsreaktion wurde nun festgestellt, daß die Konzentration der Jodsalzlösung in ganz ähnlicher Weise stark verringert werden kann, wobei doch eine Erhöhung der Anfärbbarkeit durch die Farbstoffe gegenüber Bromsilber eintritt. Ein 2 Minuten langes Baden in Jodkaliumlösung 1:10000, ja selbst 1:100000, genügte, um noch deutliche Steigerungen der Anfärbbarkeit erkennen zu lassen, das sind Konzentrationen, die auch bei der keimbloßlegenden Wirkung für die physikalische Entwickelbarkeit als wirkungsvoll von mir beobachtet worden waren⁸⁾. Die mit diesen verdünnten Jodidlösungen behandelten Platten ließen gegenüber ihren Mutteremulsionen noch keinerlei verringerte Fixiergeschwindigkeit in der üblichen Thiosulfatlösung erkennen, ein Beweis, daß die Umwandlung der einzelnen Körner in das schwerlösliche Jodsilber unter diesen Verhältnissen nur sehr wenig weitgehend war.

Es wurden nun zunächst weitere Versuche mit Chlorsilbergelatineplatten angestellt, um mit diesen Vergleiche sowohl mit Bromsilber wie mit Jodsilber vornehmen zu können. Zu diesem Zweck wurde eine Chlorsilberemulsion nach der bekannten Vorschrift von Eder und Pizzighelli, jedoch mit Anwendung von „Silberoxyd-Ammoniak“ hergestellt. Diese Platten hatten äußerlich eine annähernd gleiche Korngröße wie die zu den bisherigen Versuchen benutzte Bromsilber-Diapositivemulsion, doch war das Chlorsilberkorn immerhin etwas größer. Es wurde nun je eine Chlorsilberplatte mit 10 prozentiger Bromkaliumlösung und mit 0,1 prozentiger Jodkaliumlösung eine Minute lang behandelt, neben unveränderten Chlorsilber- und Bromsilberplatten in den Farblösungen einige Minuten lang gebadet und in der beschriebenen Weise bis zur Beseitigung der Gelatineanfärbung nachbehandelt. Hier zeigte sich nun, daß das Chlorsilber stärker angefärbt wurde als das Bromsilber, daß aber das in Bromsilber nachträglich umgewandelte Chlorsilber ganz beträchtlich leichter den Farbstoff aufnahm als beide. Ganz bedeutend intensiver als bei allen war aber wieder die Anfärbung der mit Jodsalz nachbehandelten Chlorsilberschicht. Durch Säuregrün wurde nur die mit Jodsalz nachbehandelte Platte kräftig angefärbt, Brom-

⁸⁾ Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912, 442.

silber und Chlorsilber hatten nur eine schwach grünliche Nuance.

Bei den beschriebenen Umwandlungen des Chlorsilbers war die durch Bromsalz eine vollständige, die durch die viel verdünntere Jodsalzlösung nur eine wenig weitgehende, was sich auch darin äußerte, daß die mit Bromsalz behandelte Chlorsilberschicht sehr viel rascher fixierte als die mit Jodid behandelte. Wenn man also die Anfärbung als Oberflächenreagens auffassen will, so muß man annehmen, daß infolge der Umwandlung des Chlorsilbers in Jodsilber auch bei viel weniger weitgehender Wirkung nach der Tiefendimension des Kornes zu doch eine stärkere Vergrößerung der anfärbbaren Oberfläche stattfindet als bei einer durchgreifenden Umwandlung in Bromsilber. In der Tat steht auch diese Annahme wieder im Einklang mit meinen früheren Versuchen über die Keimbloßlegungsreaktion. Denn eine auch nur teilweise Umwandlung des Chlorsilbers oder Bromsilbers in Jodsilber hat eine bedeutend stärkere keimbloßlegende Wirkung zur Folge als die völlige Umwandlung von Chlorsilber in Bromsilber. Die Keimbloßlegung beruht aber offenbar auf einer Erhöhung der wirksamen Oberfläche. Dieses bereits bekannte Verhalten zeigte auch besonders deutlich wieder der folgende neue Versuch.

Es wurden je drei sehr feinkörnige Chlorsilberplatten (ohne Ammoniak hergestellt) nebeneinander unter Eder-Hecht-Sensitometerskalen so lange belichtet, daß eine eben erkennbare direkte Veränderung in den ersten Skalenfeldern eintrat. Alsdann wurde je eine der Platten in 10 prozentiger Bromkaliumlösung 5 Minuten lang und in 0,1 prozentiger Jodkaliumlösung 1 Minute lang gebadet. Die gewaschenen Platten wurden darauf nebeneinander physikalisch entwickelt. Die Chlorsilberplatte ergab 28 Grad, die Bromsilberplatte 40 Grad, die mit der verdünnten Jodsalzlösung behandelte aber 72 Grad und zwar in ganz erheblich gesteigerter Gesamtdeckung gegenüber den beiden anderen Platten.

Es geht hieraus hervor, daß bei der Zerreißung der Kornstruktur infolge der intramolekularen Umwandlung in das Silberhaloid höchsten Molekulargewichtes die sowohl für die Anfärbung wie für die Entwicklung in Betracht kommende Oberfläche am meisten erhöht wird. Es sei in dieser Beziehung auf die interessanten Mikrophotogramme von F. F. Renwick⁹⁾ über die Trübung und Defor-

mierung der Bromsilberkristalle bei einer Umwandlung in Jodsilber hingewiesen.

Ehe wir zu weiteren Versuchen übergehen, möge nachgetragen werden, daß die Nuance der Anfärbung der verschiedenen Silberhaloide mit denselben Farblösungen oft außerordentlich verschieden war. Derartige Fälle sind mehrfach beobachtet worden. Einen besonders eigenartigen Fall erwähnt K. Kieser a. a. O. S. 61. Triphenylpararosanilin färbte Chlorsilber rein blau, Bromsilber deutlich grün, Jodsilber blaugrün. Auch A. Traube berichtet a. a. O. über derartige Fälle. Der Verfasser beschrieb ebenfalls ein überraschendes Beispiel einer solchen Verschiedenheit¹⁰⁾. Pinachrom färbt Bromsilber rot, Chlorsilber dagegen rein blau an, wobei es allerdings, wie wohl in allen Fällen, sehr auf die Struktur des Silberhaloid-Gels ankommt. Es ergibt sich hier ein Hinweis, daß auch die meist kolloiddispersen Farbstoffe selbst eine offenbar kolloidchemische Veränderung bei der Anfärbung erleiden, die wohl ihrem Wesen nach nicht verschieden sein wird von der bei der Anfärbung der Silberhaloide mit kolloidem Silber¹¹⁾.

Die Tatsache, daß entgegen früheren Auffassungen unter gleichen Verhältnissen das Chlorsilber stärker angefärbt wurde als Bromsilber, daß aber nach einer Umwandlung des Chlorsilbers in Bromsilber die Anfärbung gegenüber dem ursprünglichen Bromsilber ganz beträchtlich gesteigert wurde, legt den Schluß nahe, daß auch frühere Beobachtungen über eine leichtere Anfärbbarkeit des Bromsilbers wohl nur darauf zurückzuführen sind, das man zufällig ein Bromsilber in Händen hatte, das eine stärkere innere Dispersität besaß als das zum Vergleich herangezogene Chlorsilber. Denn das Chlorsilber reift infolge seiner größeren Löslichkeit leichter als das Bromsilber, verliert also auch leichter seine innere Oberfläche als dieses.

Dieses wichtige Moment muß nun aber ganz besonders bei dem Urteil über die Anfärbbarkeit des Jodsilbers berücksichtigt werden. Das Jodsilber ist, offenbar im Zusammenhang mit seiner Schwerlöslichkeit kolloidchemisch das bei weitem stabilste unter

⁹⁾ Brit. Journ. of Phot. 1920, Vol. LXVII, Nr. 3143, 464. Vgl. auch meine Besprechung der Renwick'schen Arbeit (Phot. Korr. 1920, 259).

¹⁰⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 104 (1909).

¹¹⁾ Vgl. z. B. Lüppe-Cramer, Ueber anomale Adsorption und die Farbe bei den Photohaloiden, Koll.-Zeitschr. 8, 97 (1911); ferner auch: Ueber blaues Erythrosinsilber, Koll.-Zeitschr. 2, Heft 11 (1908).

den Silberhaloiden¹²⁾. Besonders gegen die bei den photographischen Präparaten den Ausschlag gebenden Veränderungen durch die Reifung mit Ammoniak ist natürlich das Jodsilber verhältnismäßig sehr indifferent. Man erhält daher, wenn man die im allgemeinen üblichen Emulsionsmethoden unverändert anwendet, mit Jodsilber stets ein Korn, das schon äußerlich viel feiner ist als das der andern Silberhaloide. Um daher maßgebende Vergleiche zwischen dem Jodsilber und den andern Haloiden anzustellen, mußte eine besondere Emulsion hergestellt werden, bei der darauf hingearbeitet wurde, daß auch dem Jodsilber Gelegenheit geboten wurde, zu möglichst in

sich abgeschlossenen Körnern zu reifen. Es wurde diese Absicht in vorläufig zufriedenstellender Weise dadurch erreicht, das bei Gegenwart von Ammoniak in Gummi arabicum emulgiert und bei hohen Temperaturen und langer Digestionsdauer gereift wurde. Solche Jodsilberschichten wurden allerdings immer noch ein wenig leichter und intensiver angefärbt als die Bromsilberschichten. Wurden aber wieder die Bromsilberplatten mit 1 prozentiger Jodsilberlösung nachbehandelt, d. h. durchgreifend in Jodsilber übergeführt, so waren diese Schichten in der Anfärbbarkeit den ursprünglichen Jodsilberplatten ganz enorm überlegen. Es beweist dieses Ergebnis mit hinreichender Sicherheit, daß auch beim Jodsilber der innere Dispersitätsgrad jedenfalls von größerer Bedeutung ist als seine rein chemische Natur.

¹²⁾ Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1908, 131; ebenda 1907, 574–579; Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie (Dresden 1908), 62 u. f.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Borelius, G., Ueber Thermokräfte in einem chemisch homogenen Leiterkreise; Bearbeitungs- und Oberflächenerscheinungen. (Ann. d. Phys. [IV] 60, 381, 1919.)

Nach Becquerell geben zwei kreuzförmig übereinandergelegte Pt-Drähte bei ungleicher Erwärmung Thermostrome. Tun sie dies auch nach der Verschweißung, so sind die Thermokräfte auf Oberflächeneffekte zurückzuführen. R. E. Lg.

Lorenz, R., u. W. Eitel, Zur Ableitung der Smoluchowski'schen Formel der örtlichen Verteilung in einem kinetischen Feld. (Zeitschr. f. physik. Chem. 94, 254, 1920.)

In der seinerzeitigen Ableitung der Smoluchowski'schen Verteilungsgleichung (Zeitschr. f. physik. Chem. 87, 293, 1913) wurde durch den zweimaligen Uebergang vom Logarithmus zur Zahl und wieder zurück trotz des richtigen Endergebnisses eine Zwischenformel gebildet, die, für sich allein betrachtet, nicht richtig ist. Auf Vorschlag von R. v. Mises, Dresden, wird nun die Ableitung der Verteilungsgleichung

$$W_n(\nu) = \sqrt{\frac{1}{2\nu\pi}} \cdot e^{-\frac{\nu S^2}{2}}$$

ohne die logarithmischen Uebergänge dargestellt.

Reitstötter.

Stocker, H., Die Oberflächen-Spannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an Wasser und wässrigen Salzlösungen. (Zeitschr. f. physik. Chem. 94, 149, 1920.)

Es wird nach Bohr unter Berücksichtigung der Amplituden und der der inneren Reibung die Oberflächenspannung von Flüssigkeitsstrahlen berechnet, welche unter passendem Druck aus einer Ausflußöffnung von elliptischem Querschnitt austreten. Zur Messung der Wellenlänge des schwingenden Flüssig-

keitsstrahles wurde derselbe als optisches System zur Abbildung eines in der horizontalen Symmetrieebene des Strahles senkrecht zur Achse des Strahles unendlich ferne Lichtpunktes benutzt und eine entsprechende Apparatur beschrieben, bei welcher der unendlich ferne Lichtpunkt durch ein Bündel parallelen Lichtes, dessen Richtung parallel der horizontalen Symmetrieebene des Strahles und senkrecht zu dessen Achse geht, ersetzt ist. Analog dem Versuch Bohr's wurde die Ausflußgeschwindigkeit des Flüssigkeitsstrahles aus der Ausflußmenge und dem mittleren Radius des Strahles während einer bestimmten Zeitdauer bestimmt. Die Oberflächenspannung aller untersuchten Lösungen erwies sich mit Ausnahme der ammoniakalischen größer oder im Grenzfall innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Oberflächenspannung des reinen Wassers von derselben Temperatur. Die

Oberflächenspannung $\left(\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right)$ ist nahezu geradlinig proportional dem Salzgehalt der Lösung ausgedrückt in $\left(\frac{\text{Salz}}{100 \text{ g Lösung}}\right)$. Die Differenz aus Oberflächenspannung Lösung — Oberflächenspannung — Wasser stimmt nach der Methode der fortschreitenden Kapillarwellen qualitativ ausnahmslos, quantitativ größtenteils mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten überein. Das Alter der Oberflächen hat auf die Oberflächenspannung keinen merklichen Einfluß, es dürfte daher eine Kondensation von Gasen aus der Atmosphäre auf denselben nicht stattfinden. Reitstötter.

Schilow, N., und L. Lepin, Adsorption als Molekularerscheinungen. (Zeitschr. f. physik. Chem. 94, 25, 1920.)

Entgegen den Ansichten Freundlich's sollen bei der Adsorption nicht nur die kapillaren, sondern auch die molekularen Kräfte in den Vordergrund treten. Das Adsorbens nimmt somit an der Adsorptionserscheinung nicht nur durch seine elektrokapillaren, sondern auch durch seine molekularen Kräfte teil.

Daher ist die Adsorption auch vorwiegend eine Äußerung der Kräfte und Eigenschaften der undissoziierten Moleküle, möglicherweise aller solcher chemischen Reaktionen, welche nicht ausschließlich aus einem Ionenaustausch bestehen. Daraus, daß jede komplizierte chemische Reaktion auf das erste bimolekular verläuft, kann man annehmen, daß jede chemische Reaktion, welche nicht nur aus einem reinen Ionenaustausch besteht, zuerst als ein Additionsvorgang und dann als eine intramolekulare Zersetzung sich abspielt; es käme dann dem Knickpunkt der zugehörigen Adsorptionsisothermen eine ähnliche Bedeutung zu, wie dem Knickpunkt der Spannungskurve, der der Zersetzungsspannung entspricht.

Das Adsorbens übt ein spezifisches, von seiner differenzierten Struktur und seinen bestimmten chemischen Eigenschaften abhängiges Kraftfeld aus. Ordnet man die Reihen verschiedener Verbindungen mit gleichnamigen Anionen und Kationen nach ihrer Adsorbierbarkeit, so gelangt man zu Reihen, welche denen von Hofmeister und anderen bei kolloidchemischen Vorgängen beobachteten in weitgehendem Maße analog sind. Es dürften daher auch in der Kolloidchemie nicht nur die freien Ionen mit ihren elektrischen Ladungen, sondern auch die undissoziierten Moleküle mit ihren Kraftfeldern eine wichtige Rolle spielen.

Bei der Adsorption aus Gemischen von zwei Stoffen hat sich das Verdrängungsgesetz nicht als unbedingt richtig erwiesen, da hier die Adsorption nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem relativen Dissoziationsgrad steht, und sich nicht durch einfache Konkurrenz beim Eintritt der beiden einzelnen Stoffe in die feste Faser erklären läßt. Vielmehr äußert sich der gegenseitige Einfluß der Stoffe auf ihre Adsorption in der flüssigen Phase infolge der Veränderung des Molarisationsgrades oder der Bildung von komplexen Molekülen und Solvaten. So kann die Adsorption gegenseitig erhöht werden oder auch nur die Adsorption des einen Stoffes durch die einfache Gegenwart eines anderen (Neutralsalzwirkung auf die Adsorption von Säuren, Alkalien und deren Salzen mit gleichartigen Ionen), welche selbst nicht praktisch adsorbiert wird. Das Lösungsmittel konkurriert mit dem Adsorbens bei der Verteilung des adsorbierten Stoffes zwischen der festen und flüssigen Phase, was durch die Untersuchung der Adsorption aus gemischten Lösungsmitteln bestätigt wird. In binärgemischten Lösungsmitteln weist die Adsorption für eine bestimmte Zusammensetzung ein absolutes Minimum auf und haben weiter alle Gemische von zwei Lösungsmitteln einen mittleren Adsorptionsgrad zwischen denjenigen, welche den beiden reinen Lösungsmitteln zukommen. Reitstötter.

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Rona, P., u. L. Michaelis, Das Adsorptionsvermögen der Zellulose, nebst Bemerkungen über die elektrometrische Mikroanalyse des Chlor. (Biochem. Zeitschr. 103, 19, 1920.)

Nur den alleroberflächenaktivsten Nichtelektrolyten gegenüber besitzt die Zellulose eben eine Spur Adsorptionsvermögen; gegenüber den weniger aktiven praktisch nicht. Das viel bessere Adsorptionsvermögen für Farbstoffe haftet ganz an den Aschebestandteilen der Zellulose. R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Sörensen, S. P. L., Proteinstudien. I—V. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 103, 1, 15, 104, 211, 267, 1918; 106, 1, 1919.)

Nach Ansicht des Verfassers ist der Einfluß der Kolloidchemie auf die Proteinforschung vielfach „kein glücklicher, vielmehr ein direkt hemmender gewesen“. Dort, wo die Proteinlösungen sich mit den wahren Lösungen näher als mit den Suspensionskolloiden verwandt zeigen. Weil „die moderne Kolloidchemie auf die chemische Beschaffenheit der dispersen Phase außerordentlich wenig Rücksicht nimmt“. „Der Dispersitätsgrad, welcher für den talentvollen Organisator der modernen Kolloidchemie, Wo. Ostwald, eine alles überragende Rolle spielt bei nahezu allen kolloidchemischen Prozessen, ist meiner Meinung nach nicht imstande, den großen Unterschied unter Suspensions- und Emulsionskolloiden in allen Punkten zutreffend zu erklären“ (— was von Wo. O. niemals auch nur versucht worden ist — Ref.). Sörensen versucht mit Ciamician, Bottazzi, Höber diesen Unterschied auf einen verschiedenen Grad von Reaktionsfähigkeit der dispersen Phase gegenüber dem Dispersionsmittel zu erklären. Zwar reagiert das typische Emulsionskolloid Albumin ebenfalls wie die Suspensionskolloide kapillarchemisch mit dem Dispersionsmittel, jedoch ist die eigentlich chemische Wirkung eine erheblich überwiegende. „Auch die oft recht hypothetische Annahme, daß die disperse Phase der suspensoiden Systeme fest und dagegen die der emulsoiden flüssig sein sollte, scheint mir nicht zu genügen.“ In teilweisem Anschluß an A. A. Noyes unterscheidet Sörensen: Suspensoid Systeme besitzen eine innere Reibung, welche von der des reinen Dispersionsmittels nur wenig verschieden ist. Das System zeigt gewöhnlich zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel einen deutlichen elektrischen Ladungsunterschied. Es werden nur relativ kleine Elektrolytmengen verlangt, um Koagulation hervorzurufen. Dieselbe ist meist reversibel. Emulsoide Systeme zeigen große innere Reibung und große Fähigkeit, Schaum zu bilden. Das System besitzt gewöhnlich keinen ausgesprochenen elektrischen Ladungsunterschied zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel. Im allgemeinen sind große Elektrolytkonzentrationen zur Koagulation nötig. Diese ist meist reversibel. — „Mit Ostwald bin ich uneinig, wenn er vor einer Parallelisierung der Verhältnisse kolloider und echter Lösungen warnt“ (— was ebenfalls auf einem Mißverständnis beruht — Ref.).

Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich auf: I. Darstellung des Versuchsmaterials. II. Bindungsvermögen für Basen und Säuren. III. Auskristallisieren durch Ammoniumsulfat. IV. Gleichgewicht zwischen dem Auskristallisieren und der Mutterlauge. V. Osmotischer Druck. R. E. Lg.

Wagner, R., Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XXIV. (Biochem. Zeitschr. 104, 175, 1920.)

W. Pauli faßt die Fällung von Eiweiß durch hohe Säurekonzentrationen in gleicher Weise auf wie die Ausscheidung von NaCl durch überschüssige HCl. Die Steigerung des Gehaltes an gemeinsamen Säureionen hat eine Steigerung der Neutralteilchenkonzentration zur Folge. Neben dieser primären „Aus-

salzung" erfolgt als sekundärer Vorgang noch eine irreversible Eiweißveränderung, welche hier nicht studiert werden soll. — Die Säuren ordnen sich dabei nicht allein nach ihrer Stärke, sondern es spielt auch die Natur des Anions mit. Es war danach zu erwarten, daß eine um so höhere Konzentration des gemeinsamen Säureanions zur Eiweißfällung nötig sei, je stärker das Eiweißsalz hydratisiert bzw. ionisiert ist. Die Hydratation äußert sich auch im Viskositätsgrad. Deshalb wird hier bei der Bestimmung der Wirksamkeit verschiedener Säuren neben der Fällung auch die Viskosität bestimmt. Schließlich wird die Hydratation durch verschiedene Säuren bestimmt durch den Quellungsgrad von Glutin, der in niederen Säurekonzentrationen durch ein Maximum geht und mit steigendem Säuregehalt in verschiedenen Säuren verschieden rasch abfällt. (Hier ist ein allgemeiner Parallelismus im Verhalten der Salze von Säuren des Albumins mit denen des Glutins vorausgesetzt, was auch in Wirklichkeit zutrifft.)

Alle drei Versuchsreihen machen es (wenigstens für eine Anzahl von Säuren) sehr wahrscheinlich, daß in der Tat der Hydratations- und Ionisationszustand des betr. Eiweißsalzes seine Fällbarkeit im Säureüberschuß bedingt. Diese Fällbarkeit wäre also primär als eine Verdrängung eines Salzes aus seiner Lösung durch den Überschuß seiner Säure zu betrachten.

Bei den Laugen ist dagegen nur deren Stärke maßgebend für die Ionisationszurückdrängung und Dehydratation im Laugenüberschuß maßgebend. Dies äußert sich nur bei starken Laugen (Alkalihydroxyden von über 5 n). Auch hier handelt es sich höchstwahrscheinlich um eine „Aussalzung“ gleicher Art.

R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Emmons, W. H., *Die Anreicherung von Erzlagerstätten.* (U. S. Geol. Surv. Bull. 625, 1, 1917.)

Ogbleich dieses Lebenswerk des Verfassers nicht wörtlich Kolloide und Diffusionen nennt, liest man darüber zwischen den Zeilen. Z. B. in den Kapiteln über Permeabilität und Verwitterung: Eine Menge von Tatsachen zeigt, daß die meisten Gesteine nicht ganz undurchlässig sind. In sehr vielen Fällen sind die Kapillaren darin so eng, daß es nicht zu einer wirklichen Zirkulation des Wassers kommen kann. Trotzdem kommt es vor, daß (auch) kalte mineralbringende Wässer z. B. in einer sekundären Sulfidzone in jenen minimalen Räumen ihre Erze ablagern.

Auch Emmons kämpft gegen die Vorstellung, daß bei der Metasomatose und den Pseudomorphosen eine Umsetzung Molekül für Molekül stattfindet. Denn er schiebt eine intermediäre Lösung dazwischen, bei welcher eine Verschiebung stattfindet. Deshalb lagert sich so oft zwischen das ursprüngliche und neue Mineral eine schwammähnliche poröse Zone. In einzelnen Fällen stoßen allerdings bei der Betrachtung mit bloßem Auge beide anscheinend unmittelbar aneinander. Das war auch bei einem mit Anglesit (PbSO_4) umkrusteten Bleiglanz (PbS) der Fall. Durch Behandlung mit einem Anilinfarbstoff ließ sich jedoch auch hier an der Grenze eine mikroskopisch schmale porösere Zone nachweisen. Aber selbst in ultramikroskopischen Räumen haben noch unzählige Moleküle Platz. Die Grenzzone braucht dadurch nicht leichter abtrennbar zu werden.

R. E. Lg.

Kerner v. Marilaun, F., *Geologie der Bauxitlagerstätten.* (Berg- u. hüttenmänn. Jahrb. 1916, 161.)

Bestätigung der Angabe von Kispatic, daß in den wasserreichen karstländischen Bauxiten ziemliche Mengen von Hydrargillit in kolloider Form (= Kijakita nach Corau, Sporogelit nach Kispatic) vorkommen. „Das Wasser scheint — soweit es nicht an die beiden Tonerdehydrate geknüpft ist — an kolloide SiO_2 und nicht an das Fe gebunden zu sein. Letzteres dürfte sonach als wasserfreies Oxyd, und zwar gleichfalls in Gelform (Hämatogelit) vorhanden sein. R. E. Lg.

Siebenthal, C. E., *Ursprung der Zink- und Blei-Lagerstätten des Joplin-Bezirks.* (U. S. Geol. Surv. Bull. 606, 1, 1916.)

S. 241 behandelt ein Kapitel die Bedeutung der Diffusion beim Zustandekommen dieser sulfidischen Lagerstätten. — Sehr dankenswert ist in den zahlreichen Tabellen der Mineral- und Minenwässer (S. 107 bis 146) die Anführung des Gehaltes an kolloid gelöstem SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BO_2 usw. S. 166 wird die Bedeutung des kolloid Gelösten für den Transport der Erze geschildert. — Der Ersatz von Kalkstein durch SiO_2 erklärt sich nach A. H. Curch (Phil. Mag. a Journ. Sci. [4] 23, 101, 1862): Ein dialysiertes, mit CO_2 versetztes SiO_2 -Sol wird durch CaCO_3 zum Gelatinieren gebracht. [Vgl. auch Koll.-Zeitschr. 10, 273, 1912.] — Die Bänderungen eines jaspisähnlichen Materials werden erklärt durch rhythmische Fällung in einen ursprünglichen Gel.

R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

h) *Leim, Gelatine, Stärke, Klebmittel.*

Low, W. H., *Prüfung der Festigkeit von Leimgallerten.* (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 355, 1920.)

Eine Modifikation des Leimprüfers von Smith und E. C. Hülbert (ibid. 5, 235, 1913) soll die in der Praxis vielfach gebräuchliche Fingerdruckprobe ersetzen. Ein mit Wasser teilweise gefüllte Kapillare wird auf die zu prüfende Gallerte gesetzt. Mittels Luftdruck wird der Wasserstand in der Kapillare um eine gewisse Strecke heruntergedrückt. Bei einer festeren Gallerte ist mehr Druck nötig als bei einer weicheren. Eine zwischengeschaltete Kautschukmembran hindert die Quellung der Manometerwassers auf die Gallerte.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Die Lichtpausverfahren. Herstellung der Lichtpauspapiere und Lichtpausen. Von H. Wandrowsky. (Verlag der Papier-Zeitung, Berlin SW 11, 1920.) 113 Seiten mit 4 Abb.

Das Buch, in welchem der Verfasser seine Betriebserfahrungen preisgibt, enthält viel Kolloidchemisches: Die Gerbung der bichromathaltigen Gelatine und anderer Kolloide durch die Belichtung, das Wiederlöslichwerden der durch Ferrisalze gegerbten Gelatine bei der Belichtung, die Bedeutung der Saugfähigkeit der Papierunterlage für die Aufnahme der lichtempfindlichen Lösungen, die Adsorptionsfähigkeit der verschiedenen Faserarten für Turnbullblau, der Einfluß der Mahlung und der Leimung des Papiers usw. Auch eine Form des kolloidchemisch so interessanten Bromöldrucks ist hier für Lichtpauszwecke umgearbeitet.

R. E. Lg.

Die Farben für graphische Zwecke. Ihre Herstellung und Verarbeitung. Von Otto Würzberger.

(Frankfurt a. M. 1920. Verlag von Klimsch & Co.) 134 S.

Ich übergehe eine ganze Reihe von Einwänden, welche von rein chemischer Seite gegen die Beschreibung der Pigmente und Bindemittel gemacht werden müssen und verweise hier in der üblichen Weise auf das viele kolloidchemisch interessante, welches dieses Buch enthält. Der Druck wird dadurch möglich, daß die Farbe am Papier besser haftet als an der Druckplatte. Fehler, wie Rupfen usw. entstehen, wenn dieser Unterschied nicht groß genug ist. Die Verhältnisse werden komplizierter beim Offsetdruck, wobei der Druck erst auf Paragummituch und von diesem erst auf das Papier kommt. Während man normalerweise ein seitliches kapilläres Verdrängen des Bindemittels im Papier zu verringern sucht, steigert man dieses bei den Doppeltonfarben. Hierbei enthält der Firnis noch irgendeinen fettlöslichen Farbstoff. Letzterer dehnt sich mit dem Firnis seitwärts aus und erzeugt nun beim Druck von Halbtonbildern um jedes Rasterkorn herum einen anders gefärbten Hof. Wichtig sind für uns auch die Erörterungen über die Korngröße des Russes in den für verschiedene Zwecke verwendeten schwarzen Farben, über matte und glänzende Farben, über den kopierbaren Druck, über den direkten und den Puderbronzedruck und manches andere. Daß man einmal dasselbe Bild in den verschiedenen Druckarten ausgeführt sieht, ist sehr lehrreich.

R. E. Lg.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 12p, 16. F. 44824. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Goldverbindungen wasserlöslicher Ablaageprodukte von Eiweißstoffen. 26. 6. 19. (14. 10. 20.)
- 12r, 1. B. 86 893. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigs- hafen a. Rh. Verfahren zur Entwässerung wasserhaltiger Emulsionen von Teeren und Oelen. 19. 7. 18. (14. 10. 20.)
- 30h, 3. P. 38511. Hans Potratz, Werchow b. Kalau, N.-L. Ver- fahren zur Herstellung starker Kalksalzlösungen in Emulsionsform. 27. 9. 19. (14. 10. 20.)
- 1a, 25. M. 69433. Minerals Separation Limited, London; Vertr.: Pat.-Anwälte Dr. R. Wirth, Dipl.-Ing. C. Weihe, Dr. Weil, M. M. Wirth, Frankfurt a. M., u. Dipl.-Ing. T. R. Koehn- horn, Berlin SW 11. Schaumschwimmverfahren, bei dem das gepulverte Erz mit einem schaumbildenden Mittel unter Luftzutritt behandelt wird. 27. 5. 20. England 3. 10. 13. (18. 10. 20.)

2. Erteilungen.

- 30i, 3. 329733. Chinoin Fabrik chemisch-pharmazeutischer Pro- dukte, A.-G. (Dr. v. Kereszty u. Dr. Wolf) Ujpest; Vertr.: Dr J. Ephraim, Pat.-Anw., Berlin SW 11. Verfahren zur Herstellung eines gelartigen Antiseptikums. 27. 9. 18. C. 27607. Ungarn 16. 5. 18. (18. 10. 20.)
- 12p, 16. 330816. F. Hoffmann-La Roche & Co., A.-G., Basel, Schweiz; Vertr.: Fr. Schmidt, Rechts Anw., Lörrach i. B. Ver- fahren zur Darstellung von kolloidal löslichen Metallpyrophosphatkasein-Verbindungen 14. 10. 19. H. 78707. Schweiz 19. 5. 19. (15. 11. 20.)

Notizen.

Dr. Lüppe-Cramer-München ist wegen hervor- ragender Leistungen auf dem Gebiete der Photochemie von der Photographischen Gesellschaft in Wien zum Ehrenmitglied ernannt worden.

Am 8. Januar starb im 62. Lebensjahre der Laboratoriumsvorstand der Spatenbrauerei München

Albert Reichard

Er gehörte zu den ersten Forschern, die physikalisch-chemische und besonders kolloid- chemische Denkmittel und Methoden in die Technologie der Brauerei einführte. Auch die „Kolloid-Zeitschrift“ verliert in ihm einen ge- treuen und begeisterten Mitarbeiter.

Prof. Martin H. Fischer von der Universität von Cincinnati hielt im Januar in Leipzig, Berlin und Halle vor verschiedenen chemischen und medizinischen Gesellschaften Vorträge über kolloidchemische Themata, wie z. B. über die Kolloidchemie der Seifen, der Wasserabsorption und -Sekretion im Organismus, über Oedem und Nephritis usw.

In Anerkennung der Wichtigkeit der Kolloidchemie für die Lederindustrie hat der Tanners Council of the United States (bestehend aus den führenden Leder- industriellen von U. S. America) ein Forschungsinstitut am College of Engineering der Universität von Cin- cinnati errichtet. George D. Mc Laughlin wurde zum Direktor des neuen Laboratoriums ernannt.

C. F. Cross hat von der Society of Dyers and Colourists die Medaille der Dyers Company für seine Arbeit: „Kolloide Tanninverbindungen und ihre An- wendungen“ erhalten.

Prof. Dr. P. Rona, Privatdozent an der Univer- sität Berlin, ist ein Lehrauftrag zur Vertretung der speziellen Kolloidchemie in ihrer Anwendung auf Biologie und Medizin erteilt worden.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- Lüppe-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, LII.
- A. Steigmann: Ueber ein neues photographisches Entsilberungs- verfahren.
- Zur Kenntnis der chemischen und physikalischen Entwicklung.
- A. Geymants: Elektroendosmose und Ionenadsorption.
- Th. Iredale: Elastischer Schwefel.
- R. Auerbach: Ueber Koagulation und Dissolution.
- W. Moeller: Die Adsorption des Formaldehydes durch Tierkohle.
- E. Knoefl-Lenz: Beitrag zur Kenntnis der Goldsole.
- G. M. de Toni: Ueber kolloides Kalziumphosphat.
- A. Gutbier u. P. Beckmann: Studien über Schutzkolloide, IX.
- W. Kaus: Weitere Untersuchungen über das Bechhold'sche Ka- pillarphänomen.
- F. Weigert: Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften disperser Systeme, I u. II.
- W. Moeller: Die Gerinnungserscheinungen in Gelatine-NaCl- Lösungen.
- F. Sekera: Einfaches Tyndallmeter.
- A. Ackermann: Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes.
- K. Schaum u. H. Lang: Ueber die Farbe von Photochlorid in kolloidem Silber.
- G. Klemp u. J. von Gynlay: Ueber kolloide Arsenate, II.
- F. Sekera: Kolloidchemische Studien und die Keimwirkung.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- K. Knoevenagel: Ueber die Natur der Quellungsvorgänge, I.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.

Ueber homochemische Verbindungen.

Von P. P. v. Weimarn [z. Z. Wladiwostok]¹⁾.

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

1. In einer meiner Arbeiten aus dem Jahre 1907²⁾ habe ich hervorgehoben, daß die erste und wichtigste Leitidee meiner Untersuchungen die Idee der Vektorialität von Atom- und Molekularkräften ist. Ich bin der Meinung, daß die Gesamtheit nicht nur meiner eigenen Beobachtungen sondern überhaupt unseres Wissens mit Notwendigkeit zu diesem Schlusse führt. Ich wies damals darauf hin, daß umgekehrt allein schon die Vorstellung unmöglich erscheint, daß die Kräfte, welche die Atome irgend einer Verbindung z. B. des Eisenoxyds, zusammenhalten, ungerichtet, d. h. „amorph“ seien. Die folgerichtige Anwendung dieses Gedankens auf dem Gebiete der physikalisch-chemischen Zustände, insbesondere auf dem Gebiete der Kolloide, erlaubte mir eine ganze Reihe neuer Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten voraussehen.

Dieselbe Idee erscheint nun aber als außerordentlich fruchtbar auch auf einem anderen Gebiete, nämlich dem der chemischen Verbindungen. Denn es ist einleuchtend, daß die Behauptung, Atom- und Molekularkräfte seien unter allen Umständen vektorial, gleichbedeutend ist mit der Folgerung, daß chemische Kräfte einen vektorialen Charakter haben.

Von diesem Standpunkte aus betrachtet erscheint auch der Uebergang aus dem gasförmig-flüssigen Zustand in den fest-kristalli-

nischen als ein chemischer Prozeß. Desgleichen ergeben sich chemisch homogene Kristalle als die einfachsten Repräsentanten jener überaus großen Klasse homochemischer Verbindungen, d. h. solcher Verbindungen, in denen sich die Verwandtschaft zwischen gleichartigen Atomen entfaltet³⁾. Im Sinne dieser Auffassung kann man nämlich Flüssigkeiten und Gase als disperse Systeme solcher vektorialer Gebilde ansehen, wie sie Kristalle oder andere vektoriale Modifikationen darstellen⁴⁾.

Wenn man nun chemisch homogene Kristalle als chemische Verbindungen ansieht, so ergibt sich aus dieser Anschauung unmittelbar der Schluß, daß die Valenz der Atome ohne Ausnahme nicht kleiner als sechs sein kann⁵⁾. Denn sonst würde in unserem dreidimensionalen Raume die Erscheinung des Wachsens der Kristalle unmöglich sein. Bei kleinerer Zahl der Valenzen würden wir entweder einseitiges Wachsen haben oder wir würden Atom-Oberflächen bzw. Atom-Fäden (2 Valenzen) haben statt der gewohnten Körper, die den Raum allseitig erfüllen. Wir können somit den Atomen aller chemischer Elemente die gleiche minimale Valenzzahl 6 zuschreiben, und wenn die Zahl der Wasserstoff- oder Sauerstoffatome, die von den Atomen der verschiedenen Gruppen des periodischen Systems festgehalten werden, verschieden ist, so liegt die Ursache davon besonders in den Eigenschaften der Oberfläche der Atome, z. B. in ihrer Größe, sowie in den Erscheinungen der Doublettierung.

¹⁾ Uebersetzt von A. Janek, bearbeitet von W. Ostwald. Aus den „Annalen des Ural-Berginstituts“ 1919, z. Z. Wladiwostok.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 200 (1908).

³⁾ Siehe Journ. Russ. chem. Ges. 1916, 706.

⁴⁾ Siehe Grundzüge der Dispersoidchemie 1911, VII.

⁵⁾ Journ. Russ. chem. Ges. 1916, 1040.

Das nach der IV. Gruppe eintretende auffällige Fallen der Zahl der Wasserstoffatome, die auf ein Atom der Elemente der V.—VIII. Gruppe kommen, wird hervorgerufen durch die Festigkeit (Beständigkeit) der Wasserstoffatom-Doublette. Denn in einer Wasserstoffverbindung z. B. der VI. Gruppe würden auf ein Atom sechs Wasserstoffatome kommen, die einander sehr nahe stehen und unbedingt zur Bildung von Wasserstoffdoubletten führen würden, welche letztere überhaupt chemisch wenig aktiv sind. Das ausnehmend geringe Gewicht des Wasserstoffatoms und seine damit verbundene größere Beweglichkeit geben zusammen mit der Festigkeit der Wasserstoffdoubletten einem Atom nicht die Möglichkeit, viele Wasserstoffatome um sich zu konzentrieren.

Die üppige Absorption des Wasserstoffs durch die Metalle der VIII. Gruppe (Platin, Palladium u. a.) zeigt deutlich, daß diese Metalle der Kampfplatz zweier Kräfte sind. Die eine Kraft ist diejenige, die sich bemüht, das Doublett des Wasserstoffs geschlossen zu halten. Die andere ist die chemische Anziehung zwischen den Wasserstoffatomen und den Metallatomen, die sich andererseits bemüht, das Wasserstoffdoublett zu öffnen, es zu atomisieren.

In analoger Weise kann man das Unvermögen des Fluors, sich weder mit Sauerstoff noch mit Stickstoff mit Chlor zu verbinden, begreifen, wenn man nämlich die Festigkeit der Doublette aller dieser Elemente in Betracht zieht⁶⁾. Die doublettierten Atome solcher Elemente wie Wasserstoff, Stickstoff, Fluor und andere geben uns einen besonders deutlichen Begriff von der Intensität homochemischer Kräfte, und die Moleküle des Wasserstoffs, Sauerstoffs usw. sind Beispiele der beständigen homochemischen Verbindungen, die wir kennen. Ebenfalls gehören zu solchen beständigen homochemischen Verbindungen die Kristalle des Diamanten, Platins und anderer schwer schmelzbarer Kristalle.

Bei sehr hoher Temperatur, bei der die weniger temperatur-stabilen Valenzen nicht fähig sind, die sich schnell bewegendenden Atome zusammenzuhalten (auch eine Stahlstange zerreißt bei übermäßiger Entwicklung der Zentrifugalkraft), beginnen umgekehrt die außerordentlich starken Valenzen, die in den festesten Doubletten verborgen sind, ihre Wirkungen zu

entfalten. Sie vergrößern bei höheren Temperaturen die Beständigkeit solcher Verbindungen, die unter Wärmeabsorption entstehen. Zieht man diese Erscheinungen der Doublettierung der Atome in Betracht, so verschwindet der scheinbare Widerspruch zwischen einer solchen Beständigerhöhung und den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie⁷⁾.

Natürlich gibt es in der Klasse der homochemischen Verbindungen auch solche von verhältnismäßig kleiner Beständigkeit, und ebenfalls gibt es zwischen den Repräsentanten der extrem beständigen und extrem unbeständigen homochemischen Verbindungen die verschiedensten Beispiele von mittlerer Beständigkeit.

2. Bei gewöhnlichen Versuchsbedingungen wenig beständige homochemische Verbindungen spielen nun eine hervorragende Rolle in der Erkenntnis der Natur der kolloiden und echten Lösungen. Sie sind ganz außerordentlich zahlreich, ja sie stellen geradezu eine ganze Welt besonderer chemischer Verbindungen dar. Die Notwendigkeit der Existenz solcher weniger beständiger homochemischer Verbindungen läßt sich theoretisch folgendermaßen ableiten.

Die Resultate der allgemeinen Kolloidlehre oder Dispersoidologie führen mich zu dem Schluß, daß chemische Verbindungen als Zusammenhäufungen kleinster Substanzteilchen (Atome) aufgefaßt werden müssen, die zwar die Eigenschaften, welche ihnen im freien Zustande zukommen, mehr oder weniger verändert, jedoch nicht vollständig verloren haben⁸⁾. Wenn also z. B. Bariumatome im freien Zustande homochemische Verbindungen — Kristalle — bilden, so werden solche Bariumatome, die von verschiedenen anderen Atomen in ihren heterochemischen Verbindungen beschwert sind, trotzdem noch homochemische Verbindungen mit einander eingehen können. So wird Bariumsulfat homochemische Verbindungen bilden können mit allen anderen Bariumverbindungen, z. B. mit Bariumhydroxyd, Haloidverbindungen, essigsäurem, chlorsäurem, salpetersäurem Barium, Bariumrhodanid usw. Da aber andererseits im Bariumsulfat außer dem Bariumatom noch der Schwefelsäurerest anwesend ist, so wird Bariumsulfat andererseits auch mit allen Sulfaten beliebiger Metalle homochemische Verbindungen eingehen können. Das, was hier über Bariumsulfat gesagt wird, gilt

⁶⁾ Wegen Einzelheiten meiner Auffassung von der Valenz muß ich Interessenten auf meine früheren Mitteilungen hierüber verweisen. Siehe Journ. Russ. chem. Ges. 1916, 1040 u. 1304.

⁷⁾ Siehe z. B. W. Ostwald, Grundriß der allgem. Chemie (4. Aufl. 1909), 378.

⁸⁾ P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. chem. Ges. 1914, 621.

entsprechend für jedes beliebige andere Salz oder andere zusammengesetzte wie einfache Stoffe.

Ebenso leicht wie dieser theoretische Schluß über die Notwendigkeit der Existenz homochemischer Verbindungen ist eigentlich auch ihre Herstellbarkeit. Wenn diese Verbindungen bisher nur zufällig und systemlos erhalten worden sind, so liegt dies daran, daß man bisher keine klaren Vorstellungen über ihre Natur und über ihre Existenzbedingungen gehabt hat.

Diese Verbindungen treten meist bei nicht hohen Temperaturen (gewöhnlicher Druck vorausgesetzt) auf und entstehen daher z. B. in flüssigen Medien. Von großem Einfluß auf ihre Existenz ist die Dissoziationsfähigkeit des Mediums, die wiederum bekanntlich direkt abhängig von der Dielektrizitätskonstante ist, deren Wert für Wasser 81,7, für Äthylalkohol 27,4, für Propylalkohol 20,4, für Butylalkohol noch geringer ist. Außerdem steht die Stabilität der homochemischen (und heterochemischen) Verbindungen in umgekehrter Abhängigkeit von der Temperatur.

Ich habe nun seit 1907 ca. 200 der verschiedensten Substanzen bei Temperaturen zwischen $+100^{\circ}$ bis -100° in Mischungen von Wasser mit Äthylalkohol, Propylalkohol und Butylalkohol in kolloider Form dargestellt. Diese Versuche haben folgenden allgemeinen Satz ergeben: bei entsprechenden Bedingungen gibt jede beliebige Substanz mit jeder anderen Substanz, die mit der ersteren gemeinsame Atome oder Atomgruppen hat, homochemische Verbindungen.

Die Existenz dieser homochemischen Verbindungen ermöglicht eine allgemeine Methode zur Herstellung kolloider Lösungen — die Dispersionsmethode und die Methode des sog. dispersoiden Parasitismus —, Lösungen, die in vielen Hinsichten als Modelle der echten Lösungen erscheinen, entsprechend einem früher von mir aufgestellten Prinzip⁹⁾: „Ebenso wie man zu einer geraden Linie in der Ebene eine parallele Linie durch einen Punkt ziehen kann und beliebig viele geneigte, wobei sich einige von ihnen kaum von der parallelen Richtung unterscheiden, ganz ebenso kann man eine Reihe dispersoider (kolloider) Lösungen ein und desselben Stoffes von den allerverschiedenartigsten Graden der Beständigkeit erhalten. Doch niemals kann man eine dispersoide (kol-

loide) Lösung von unbegrenzter Beständigkeit, die nur der wahren Lösung eigentümlich ist, erhalten.“

Mit Hilfe des dispersoiden Parasitismus (Dispersion infolge der Entstehung homochemischer Verbindungen) kann man kolloide Lösungen von äußerst hoher Stabilität und Konzentration erhalten: „Konzentrationen von 20 und sogar 50 Proz. dürfen für diese Fälle nicht paradox erscheinen“¹⁰⁾. Eine 0,25 prozentige kolloide Lösung von Bariumsulfat in 50prozentigem Äthylalkohol, die ich im Jahre 1907 auf dem 1. Mendelejew-Kongreß demonstriert habe, hat sich bis jetzt erhalten. Kolloide Lösungen derselben Substanz von einigen, ja sogar von 10 und mehr Prozenten, können sich in geeigneten Alkohol-Wasser-Gemischen wochen- und monatelang halten, und Analoges gilt für beliebige andere Stoffe. Ich betone, daß dies keine theoretische, sondern eine experimentelle Schlußfolgerung ist.

3. Die Herstellung und das Studium solcher stabiler kolloider Lösungen hat mich fernerhin zu einer allgemeinen Theorie des Lösens und der Lösungen geführt, in der ebenfalls wenig stabile homochemische (teilweise auch heterochemische) Verbindungen eine große Rolle spielen¹¹⁾. Auch bei den Erscheinungen der Uebersättigung spielen homo- und heterochemische Anziehungen eine wichtige Rolle.

4. Was sind nun die Gesetze dieser wenig stabilen homochemischen Verbindungen? Dieselben wie die der heterochemischen Verbindungen.

Homochemische Verbindungen können gut kristallisieren; ihre chemische Zusammensetzung ist öfters sehr einfach, z. B. Molekül auf Molekül oder ein Molekül auf zwei. Viele von ihnen schmelzen ohne Zersetzung. Aus Lösungsmitteln, in denen sie nicht gänzlich dissoziiert sind, lassen sich diese Verbindungen unverändert wieder erhalten.

Als Beispiele sind zu erwähnen die schon längst (1827, 1832) in Nadeln, von mir aber in schönen Kristallen erhaltenen homochemischen Verbindungen von Jodsilber mit salpetersaurem Silber (Molekül auf Molekül) und Jodsilber mit Jodkalium (ebenfalls Molekül auf Molekül). Ersteres schmilzt bei 95° , letzteres wird gelb reversibel bei ungefähr 200° und schmilzt nahe 500° .

¹⁰⁾ Koll.-Zeitschr. 12, 308 (1913).

⁹⁾ P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. 8, 25 (1911); 12, 308 (1913).

¹¹⁾ P. P. v. Weimarn, Grundzüge der dispersoidologischen Theorie der echten Lösungen (1913).

Die Bildung solcher homochemischer Verbindung erfolgt hauptsächlich auf Grund der Anziehung gleichartiger Atome, z. B. der Ag-Atome. Diese sind aber beschwert von ungleichartigen Atomen, z. B. von Jod und dem Salpetersäurerest, zwischen denen die Anziehung geringer ist als zwischen gleichartigen Atomen, z. B. innerhalb des Jodsilbers oder des Silbernitrats allein. Infolgedessen sind solche Verbindungen leichter schmelzbar und lockerer bzw. weniger dicht. Zum Beispiel schmilzt die homochemische Verbindung des Jodsilbers mit salpetersaurem Silber bei 95°, während Jodsilber bei 526, Silbernitrat bei 209° schmilzt. Desgleichen schwimmen die Kristalle der homochemischen Verbindungen von Jodsilber und Jodkalium auf der Oberfläche der Lösung, welche sie ausgeschieden hat, während reine Jodkalium- und Jodsilberkristalle in dieser Lösung unter sinken.

Nun darf keineswegs geschlossen werden, daß ein solches Verhalten nur für homochemische Verbindungen spezifisch ist. Obgleich z. B. Wasser höher schmilzt als seine Komponenten, zersetzt es sich doch leichter als die Doublette des Wasserstoffs oder Sauerstoffs. Ebenso gibt es viele heterochemische Verbindungen, die niedriger als ihre Komponenten schmelzen und sich unterhalb des Schmelzpunktes bei gewöhnlichem Drucke zersetzen. Allgemein verdankt eine heterochemische Verbindung, die höher schmilzt als ihre Komponenten, ihre Existenz sehr oft (vielleicht immer) den stärksten Valenzen, die in doublettierten und komplizierteren Molekülen $[A_m]$ verborgen sind.

5. Homochemische Verbindungen, die, wie gesagt, eine große Bedeutung für die Kolloidsynthese haben, befinden sich in Lösungen im Zustande des beweglichen Gleichgewichts und unterliegen natürlich dem Massenwirkungsgesetz. Falls eine Komponente in großem Ueberschuß vorhanden ist, können solche Verbindungen auch in wässrigem Medium stabile kolloide Lösungen geben. Ein Beispiel ist das Bariumsulfat, das aus Bariumazetat und Aluminiumsulfat in Wasser kolloid abgeschieden wird. Solche chemische Verbindungen scheiden bei Temperaturerhöhung und Verdünnung ihre weniger lösliche Komponente als Niederschlag aus und ergeben bei entsprechenden Bedingungen äußerst stabile kolloide Lösungen.

Umgekehrt kann man aber noch lange nicht alle homochemischen Verbindungen in grobdispersem Zustande, in Form von großen Kristallen ausscheiden. Viele von ihnen existieren

nach einem Grundgesetze der Dispersoidologie¹²⁾ nur in hochdispersem Zustande, was von großer Wichtigkeit für die Erkenntnis des Lösungsprozesses ist (loc. cit. 1913). Einige solcher dynamischer homochemischer Verbindungen können übrigens durch starke Temperaturerniedrigung in statische übergeführt und in Form großer Kristalle isoliert werden.

[Bekanntlich wird die Schmelzmethode, die eine so große Verbreitung gefunden hat, von manchen Forschern als universale Methode zum Auffinden chemischer Verbindungen angesehen. Indessen bietet sie nicht die Möglichkeit, die Existenz homochemischer Verbindungen festzustellen, ebenso wenig wie die der äußerst stabilen heterochemischen Verbindungen, die bei hoher Temperatur entstehen. Ueberhaupt ist die Schmelzmethode (und andere analoge physikochemische Methoden) nur imstande, die Existenz einiger, nur bei bestimmten Temperaturen vorhandener Verbindungen festzustellen. Äußerst stabile Verbindungen, wie sie bei hohen Temperaturen (z. B. wegen Schwächung der Doublett-Bindung) und umgekehrt bei niedrigen Temperaturen sich bilden, können mit dieser Methode nicht entdeckt werden.]

Wie erwähnt, ermöglichen homochemische Verbindungen kolloide Lösungen herzustellen, die in vielen Punkten Modelle der echten Lösungen sind. Sie gestatten aber auch chemische Reaktionen wie die der Addition, Zersetzung und des doppelten Umsatzes zu imitieren. Nehmen wir z. B. die Teilchen eines kolloiden Bariumsulfat-Niederschlages in alkoholisch-wässrigem Dispersionsmittel, deren Oberflächen infolge von homochemischer Anziehung mit Mangansulfat-Molekülen bedeckt sind. Wenn wir nun irgend ein Bariumsalz hinzufügen, zersetzen sich diese komplexen Teilchen und gehen in den kolloid gelösten Zustand über. Umgekehrt verbinden sich die Teilchen einer solchen kolloiden Lösung und ergeben einen Niederschlag, wenn ein schwefelsaures Salz hinzugefügt wird. Solche Imitationen chemischer Reaktionen werden noch interessanter, wenn zwei kolloide Lösungen derselben Substanz aber mit verschiedenen homochemischen Verbindungen auf den Oberflächen der Teilchen mit einander gemischt werden. Man vermische z. B. bei -10° eine alkoholisch-wässrige kolloide Lösung von Jodsilber mit einem Ueberschuß von

¹²⁾ P. P. v. Weimarn, Nachrichten des Petersb. Berg.-Inst. 1913, 138; Koll.-Zeitschr. 12, 124 (1913).

Jodkalium mit einer kolloiden Lösung desselben Jodsilbers mit einem Ueberschuß von Silbernitrat. Je nach der Größe des Ueberschusses von KJ oder AgNO_3 und dem Volum der zu mischenden Lösungen kann man es erreichen, daß sich die Teilchen entweder vereinigen und absetzen oder aber sich wieder teilen und dispergieren.

6. Der Begriff der homochemischen Verbindungen gestattet nicht nur wichtige Schlüsse auf die Natur der chemischen Verbindungen überhaupt, sondern scheint besonders geeignet, den Zwischenraum zwischen den sogenannten „echten chemischen“ und den „Adsorptionsverbindungen“ zu füllen. Die ausführliche Erörterung dieser Frage würde über den Rahmen dieses Aufsatzes hinausgehen¹³⁾. Ich will nur erwähnen, daß mannigfaltige Erscheinungen der sogenannten „physischen“ Anziehung zwischen verschiedenen Substanzen als Aeüßerungen derselben Atomkräfte aufgefaßt werden können, die bei entsprechenden Bedingungen die beständigsten chemischen Verbindungen geben. Die Schwäche dieser Anziehung, verglichen mit der Anziehung der Atome im freien Zustande, wird dadurch hervorgerufen, daß die sich anziehenden Atome von anderen Atomen beschwert sind. Diese Schlußfolgerung gilt sowohl für die homochemische als auch für die heterochemische Anziehung der Atome sich berührender Substanzen.

Die unendlichen Diskussionen zwischen den Anhängern der „chemischen“ und „physikalischen“ Theorien müssen von dem hier entwickelten Standpunkt als bedeutungslos betrachtet werden. Es handelt sich um Aeüßerungen von der Natur nach gleichartigen Kräften. Nur die verschiedene Intensität dieser Aeüßerung und die hiermit verknüpften Aenderungen in der Struktur der sich berührenden Substanzen können als Prinzipien einer rationellen Systematik der nicht trennbaren „physikalischen“ und „chemischen“ Erscheinungen gelten¹⁴⁾. Deswegen können nur diejenigen Theorien richtig sein, die weder die „physikalischen“ noch die „chemischen“ Aeüßerungen der Atomkräfte entwerfen. Diese Theorien müssen „physikalisch-chemische“ genannt werden.

Nebenbei bemerkt, spielen homochemische und heterochemische Anziehungen der Atome

bei sich berührenden Substanzen eine große Rolle sowohl bei den Erscheinungen der Katalyse als auch bei denen der Berührungs- und Reibungselektrizität.

Die noch junge Wissenschaft der Dispersoidologie gestattet eine so große Zahl der verschiedensten Teile der Naturwissenschaften von neuen Standpunkten aus zu beleuchten, daß der einzelne Forscher wahrhaftig das Mißverhältnis zwischen Kraft und Zeit und der Menge der Probleme andererseits beklagen muß, welche die Dispersoidologie anzugreifen gestattet.

Petersburg-Ekaterinburg, 1906—1916.

Einige allgemeine Bemerkungen über die Bildung und Stabilität kolloider Lösungen

(Zusatz zur vorhergehenden Abhandlung).

In früheren¹⁵⁾ Abhandlungen habe ich wiederholt als Schlußfolgerung meiner zahlreichen Versuche über Herstellung kolloider Lösungen hervorgehoben, daß die Stabilitätstheorien, die sich ausschließlich auf den Einfluß der sog. Ionen gründen, nicht allgemein gültig sein können. Zu solchen Theorien gehört z. B. diejenige von G. Malfitano¹⁶⁾. Dieser Forscher bemüht sich, die Bildung und die Stabilität kolloider Lösungen ausschließlich durch die Einwirkung von Ionen auf die im Dispersionsmittel sich bildenden unlöslichen Stoffe zu erklären, wobei diese Einwirkung sich in der Bildung komplexer Mizell-Ionen kundgibt.

Man kann sich nicht genügend wundern, daß einige Kolloidforscher folgendes nicht einsehen können: Ebenso, wie das „echte“ Lösen nicht hervorgerufen wird durch Ionen, wohl aber begleitet werden kann von Erscheinungen, die man als Ionisation oder elektrolitische Dissoziation bezeichnet, vielmehr ein Resultat der gegenseitigen Einwirkung des Lösungsmittels und der sich lösenden Substanz ist, — genau ebenso hängt auch das „kolloide Lösen“ von der gegenseitigen Einwirkung von Dispersionsmittel und disperser Phase ab, eine Einwirkung, die im speziellen Falle von sog. Ionenreaktionen begleitet werden kann.

Genau ebenso wie man eine genügend konzentrierte „echte“ Lösung einer Substanz in

¹³⁾ Siehe meine früheren Schriften über diese Frage: Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911), 19–20, und Journ. Russ. chem. Ges. 1914, 1915–1918.

¹⁴⁾ P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 156 (1909).

¹⁵⁾ P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. (1907–1914). Kolloidchem. Beih. (1909–1914). Journ. Russ. chem. Ges. (1905–1916).

¹⁶⁾ G. Malfitano, Kolloidchem. Beih. 2, 142 (1910). Vgl. auch die in Heft 1 des vorliegenden Bandes erschienene Arbeit von Wo. Pauli. Wo. O. als Bearbeiter.

einem Mittel erhalten kann, daß diese Substanz „praktisch“ nicht jonisiert, genau so läßt sich eine stabile „kolloide“ Lösung beliebiger Substanzen in Lösungsmitteln herstellen, die „praktisch“ nicht jonisieren.

Nehmen wir an, daß für eine bestimmte Substanz ein Dispersionsmittel gefunden ist, in dem die Substanz praktisch nicht „echt“ löslich ist. Dann ist es einleuchtend, daß man diese Substanz in dem betreffenden Dispersionsmittel nicht in größerer Quantität „kolloid“ auflösen kann, so lange das Dispersionsmittel rein bleibt, d. h. so lange in dem Dispersionsmittel nicht neue Substanzen — die Dispersoren¹⁷⁾ (Peptisatoren) — eingeführt sind. Und ebenfalls ist eine größere „kolloide“ Löslichkeit so lange nicht möglich, als bis die zu dispergierende Substanz zu einem so hohen Dispersitätsgrade aufgeteilt wird, bei dem bereits eine gegenseitige Einwirkung mit dem Dispersor bemerkbar wird. In einem reinen Dispersionsmittel, das zu der betreffenden Substanz praktisch wirklich indifferent ist, können wir zwar durch Kondensationsmethoden kolloide Lösungen erhalten, jedoch nur von äußerst geringer Konzentration und von um so kleinerer Stabilität, je indifferent der Dispersionsmittel ist.

Der Grund für die Bildung und Stabilität solcher dispersoider Lösungen liegt in der molekular-kinetischen Natur des Kondensationsprozesses. Die Moleküle der sich in solchem reinen Dispersionsmittel bildenden unlöslichen Substanz brauchen eine gewisse Zeit, um sich zu kolloiden Teilchen zu vereinigen. Und letztere müssen ihrerseits wieder Zeit haben, um sich zu Aggregaten (Flocken) oder zu kompakten Bildungen (Kristallen, Tropfen) zu vereinigen, die unterhalb der kolloiden Dispersitätswerte liegen. Der für diese Vorgänge nötige Zeitraum ist die Lebensdauer der kolloiden Lösung. Sie ist um so größer, je geringer die Konzentration der reagierenden Lösungen ist.

Kolloide Lösungen von beträchtlicher Konzentration koagulieren dementsprechend sofort in solchen reinen indifferenten Dispersionsmitteln.

In größerer Konzentration läßt sich eine Substanz, die in dem betreffenden Dispersionsmittel praktisch „echt“ unlöslich ist, nur mit Hilfe des sog. „dispersoiden Parasitismus“ kolloid auflösen, d. h. auf Kosten eines zum Dispersionsmittel aktiven Dispersors.

¹⁷⁾ Anm. d. Bearbeiters: Im Original steht „Dispergator“; die obige Form erscheint besser. Wo. O.

In einer 50 prozentigen Alkohol-Wassermischung ist z. B. BaSO_4 praktisch nicht „echt“ löslich. In entsprechender Weise läßt sich BaSO_4 in einigermaßen bemerkbarer Konzentration auch nicht „kolloid“ auflösen, so lange man in das System keine Dispersoren einführt. Wenn man aber einen entsprechenden Dispersor findet, wenn man z. B. die Bildungsreaktion des BaSO_4 in Gegenwart eines Ueberschusses eines löslichen Bariumsalzes in Alkohol-Wasser vor sich gehen läßt, so kann man ohne besondere Vorsichtsmaßregel eine dispersoide Lösung von beachtlicher Konzentration herstellen. Man kann sogar den Alkohol mit Wasserleitungswasser mischen, man kann einerseits eine Mischung der verschiedenen Sulfate, andererseits eine Mischung der verschiedensten Bariumsalze verwenden. Bei Ueberschuß der Barium-Salze läßt sich doch eine genügend stabile dispersoide BaSO_4 -Lösung erhalten, die natürlich weniger stabil ist als die bei Anwendung reiner Substanzen erhaltene.

Die auf solche Weise erhaltenen dispersoiden Lösungen nähern sich in vielen Beziehungen den echten Lösungen. Es ist dabei interessant für diejenigen hervorzuheben, die „Kolloide“ und „Kristalle“ als Antithesen betrachten, daß z. B. eine prächtig grün—bläulich (orange) opaleszierende dispersoide Lösung von AgJ in Alkohol-Wasser prächtig diamantglänzende Kristalle von AgJ an den Wandungen des Glases ausscheidet. Es befindet sich also eine „prächtige“ kolloide Lösung in unmittelbarer Berührung mit „prächtigen“ Kristallen. (Es sind ungefähr drei Monate nötig, um Kristalle zu erhalten, die mit unbewaffnetem Auge wahrzunehmen sind.)

Während sehr verdünnte dispersoide Lösungen in differenten Medien ohne Dispersoren gegen verschiedene Koagulatoren (darunter auch gegen Elektrolyte) sehr empfindlich sind, verhalten sich dieselben Lösungen aber mit Dispersoren umgekehrt. Sie sind äußerst wenig empfindlich gegenüber allen Koagulatoren, so weit diese nicht die Wirkung des Dispersors zerstören.

Natürlich ist es für viele Zwecke nützlich, zu unterscheiden zwischen den „instabilen“ kolloiden Lösungen, die ihre Existenz nur der Langsamkeit des Kondensationsprozesses bei äußersten Verdünnungen verdanken, und den „stabilen“ kolloiden Lösungen, die sich unter den Bedingungen der Dispersion und des kolloiden Parasitismus bilden. Andererseits muß man jedoch nicht vergessen, daß diese zwei

Arten kolloider Lösungen nur die äußersten Glieder einer stetigen Erscheinungsreihe sind. Denn man kann sowohl den Grad der Indifferenz des Dispersionsmittels als auch den Grad der dispergierenden Wirkung des Dispersors mit großer Stetigkeit variieren.

Diese Stetigkeit macht es möglich, von ein und derselben Substanz, z. B. von BaSO_4 , AgJ , Au , Ag , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_4$ usw., etwa in Alkohol-Wasser kolloide Lösungen vom verschiedensten Stabilitätsgrad herzustellen. Variiert man z. B. bei konstanter AgJ -Konzentration und konstantem Ueberschuß von KJ die Zusammensetzung des Dispersionsmittels, indem man von reinem Wasser zu reinem Alkohol übergeht, so geht die Stabilitätsgrad-Kurve der dispersoiden Lösung durch ein Maximum. Denn die Löslichkeit des Dispersors und der homochemischen Verbindung verringert sich, wenn man sich dem reinen Alkohol nähert. Hiermit ändert sich aber auch der Gang der dynamischen (kinetischen) Prozesse, die für die Bildung und

Lebensdauer der dispersoiden Lösungen verantwortlich sind.

Ich möchte hier bemerken, daß auch die sog. „Lyophilie“ und desgleichen auch die „Emulsoidität“ als koagulierende Faktoren auftreten können. Ich meine überhaupt, daß nicht so sehr die statischen Faktoren der Lyophilie und Lyophobie für die Stabilität kolloider Lösungen eine große Rolle spielen, sondern vielmehr die „dynamische (kinetische)“ Seite¹⁸⁾ der gegenseitigen Einwirkung von disperser Phase und Dispersionsmittel. Diese dynamische Seite erscheint mir auch von großer Bedeutung für den Vorgang des „echten“ Lösens, wie von mir in meiner „dispersoidologischen Theorie der echten Lösungen“ auseinandergesetzt wurde¹⁹⁾.

Wladiwostok 1919.

¹⁸⁾ P. P. v. Weimarn, Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 221 (1911).

¹⁹⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beih. 4, 175 (1913); Koll.-Zeitschr. 12, 298 (1913).

Elektroendosmose und Ionenadsorption.

Von A. Gye m a n t, Dahlem-Berlin. (Eingegangen am 19. November 1920.)

(Aus dem biologischen Laboratorium des Städt. Krankenhauses am Urban, Berlin, Leiter: Prof. L. Michaelis.)

Einleitung.

Das Studium der Ionenadsorption kann von zwei Gesichtspunkten aus in Angriff genommen werden. Zunächst kann man sich der chemisch-analytischen Methode bedienen, zweitens kann man die durch Elektrolyte an Adsorbentien hervorgebrachten Aufladungen untersuchen. Ueberlegen wir uns, was wir von den beiden Methoden zu erwarten haben. Die chemisch-analytische Methode gibt eindeutigen Aufschluß über die insgesamt in die Adsorptionsschicht übergegangene Menge an Adsorbendum. Sie ist insofern roh, als nur die groben Adsorptionen an guten Adsorbentien, wie Kohle, quantitativ meßbar sind. Dagegen ist die Aufladungsmethode viel empfindlicher; die Adsorption weniger Ionen, welche weit hinter der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit bleiben, geben schon meßbare Aufladungen; sie gibt aber eben nur Aufschluß gewissermaßen über den Unterschied der Adsorption der beiden Ionenarten. So ergänzen sich die beiden Methoden und das Gesamtbild, welches wir uns von der Ionenadsorption bilden, ist nur durch Kombination beider möglich.

Die Untersuchung der Aufladungen wird ermöglicht durch die sog. elektrokinetischen Erscheinungen, denen eben jene Aufladungen zugrunde liegen. Bekanntlich gehören zu dieser Gruppe die Kataphorese, Elektroendosmose, Strömungspotentiale und Ströme durch fallende Teilchen. Eine gute Uebersicht über dieses Gebiet gibt v. Smoluchowski in Graetz' „Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus“ 2 (1914).

In dieser Arbeit unternehmen wir es, einen Beitrag zur Ionenadsorption mittelst elektroendosmotischer Versuche zu geben.

Die bisherigen Methoden.

Abgesehen von den grundlegenden Arbeiten der älteren Physiker (Wiedemann, Quincke, Freund), die die Grunderscheinungen aufdeckten, liegen aus neuerer Zeit im wesentlichen folgende Arbeiten vor. Zunächst ist die von Perrin¹⁾ zu erwähnen. Seine Methode, die Herstellung der Membran durch Füllen eines Rohres mit pulverförmigen Substanzen und ein-

¹⁾ J. Perrin, Journ. d. chimie phys. 2, 601 (1904).

faches Anlegen von Metallelektroden, ist nur in den Grundzügen bekannt; da über die Beseitigung gewisser Schwierigkeiten sich keine Angaben in seiner Arbeit vorfinden, ist die Methode nach der uns zugänglichen Beschreibung nicht nachzuahmen. Die Apparatur von Elissafoff²⁾ ist zu kompliziert, dann aber nur für Kapillaren mit durchsichtiger Wand anwendbar, drittens ist sie vielleicht theoretisch nicht ganz einwandfrei³⁾, wenn auch in der Hauptsache sicher richtig. Die Methodik von Glixelli⁴⁾ ist für gelartige Substanzen die beste von allen. Er benutzt ein U-förmiges Rohr, das mit dem Material ausgefüllt ist und als die eine Zuführung eine umkehrbare Elektrode mittelst einer besonderen Apparatur. Für lose pulverförmige Membranen, die an der Wand gar nicht festhaften, ist seine Methode nach unserer Erfahrung jedoch nicht anwendbar, da die ganze Masse einfach kataphoretisch bewegt wird.

J. Loeb⁵⁾ arbeitet mit Kollodiumsäckchen, die er in verschiedenen Eiweißlösungen tränkt. Damit ist dem Anwendungsbereich dieser einfachen Methode eine enge Grenze gesetzt. Auch ist es, wie wir fanden, recht schwierig, mit solchen Säckchen reproduzierbare Werte zu erhalten. Dies rührt vielleicht daher, weil die inkonstanten elastischen Kräfte einer solchen Membran nicht auszuschalten sind. Dieselbe soll womöglich gut fixiert, nicht verschieblich sein, sonst werden die kleinen Ausschläge ungenau registriert.

In Anbetracht dessen, daß jeder dieser Methoden gewisse Mängel anhaften, habe ich auf Veranlassung und mit Hilfe von Herrn Prof. Michaelis eine Methode ausgearbeitet, die wir für leichte pulverförmige Membranen empfehlen. Der Beschreibung der Methodik folgen die mit ihr ausgeführten Untersuchungen; daraufhin eine kurze Besprechung der Versuchsergebnisse, ferner ein Vergleich mit schon vorhandenen Resultaten.

Eigene Methodik.

Wir sind in der Ausarbeitung des elektrosmotischen Versuches im Prinzip der Perrin'schen Methode gefolgt. Nach Ueberwindung

²⁾ G. v. Elissafoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385 (1912).

³⁾ Siehe darüber die unten zitierte Arbeit von Kruyt.

⁴⁾ S. Glixelli, Bull. d. l'Acad. d. Sciences d. Craovie 1917.

⁵⁾ J. Loeb, Journ. of gen. physiol. 1 u. 2, 1919-20; mehrere Arbeiten.

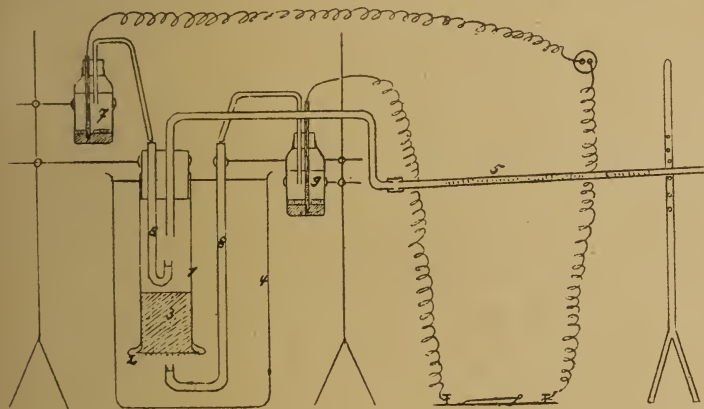
großer Schwierigkeiten hat die Methode folgende Form angenommen.

Die Membranen, um die es sich in derartigen Versuchen handelt, sind alle so beschaffen, daß sie keine hydrostatische Druckdifferenz längere Zeit aufrecht zu halten instande sind; sie sind eben alle gut durchlässig für Wasser. Falls nun die Niveaus zu beiden Seiten der Membran gleich stehen, so haben wir eine Gleichgewichtslage und es findet keine hydrostatische Wasserbewegung statt. Bei einem etwaigen elektrischen Wassertransport entwickelt sich nun eine hydrostatische Druckdifferenz, die dem Transport entgegenarbeitet. Diese Schwierigkeit umgeht man am einfachsten, wenn man an der einen Seite der Membran ein breiteres Gefäß anbringt, in welchem sich keine in Betracht kommenden Niveauänderungen ausbilden können, an der anderen dagegen ein Steigrohr, um an der Bewegung des Niveaus in demselben die Geschwindigkeit des Transports ablesen zu können; andererseits aber dem Steigrohr, wie es schon Perrin machte, eine beinahe horizontale Lage gibt, um auf diese Weise die Ausbildung größerer Druckdifferenzen zu verhindern.

Die zweite Schwierigkeit besteht darin, daß an gewöhnlichen Elektroden, z. B. aus Platin, sich Gasblasen entwickeln, die aus mehreren Gründen störend wirken. Wenn das Steigrohr vertikal steht, wie es bei manchen festeren Membranen, z. B. aus Kollodium, Agar gestattet ist, kann man in dasselbe einen Platindraht tauchen, so daß die sich entwickelnden Blasen entweichen können. Immerhin ist ein genaues Ablesen in diesem Falle schwierig, und es ist uns nicht klar geworden, wie die genannten Autoren, soweit sie mit Metallelektroden arbeiteten, über diese Schwierigkeit hinweggekommen sind. Besonders wird die Entwicklung der Blasen bei höherem Elektrolytgehalt so stürmisch, daß der Widerstand in dem engen Rohr für den Strom in unberechenbarer Weise wechselt wie in einem schlechten Wehnelt-Unterbrecher, wodurch sich gleichzeitig die elektrische Kraft an der Membran ändert. Falls aber die Röhre horizontal ist, entweichen die Blasen überhaupt nicht und ein Ablesen des Niveaus resp. ein Folgern aus der Bewegung desselben auf einen Wassertransport ist nicht möglich. Diese Schwierigkeit wurde durch Anwendung unpolarisierbarer Kalomelelektroden behoben. Die Verbindung der Elektroden mit der Lösung, die die Membran umspült, geschah durch Glasröhren, die mit KCl gesättigt, mit Agar gefüllt und am unteren Teil nach oben

umgebogen waren. Das Ende des umgebogenen Teils wurde von Agar frei belassen und statt dessen mit der betreffenden Lösung gefüllt. Das aus dem Agar allmählich herausdiffundierende KCl bleibt während des Versuches in diesem kleinen Raum; das Herabsinken der schwereren KCl-Lösung wurde durch die nach oben gerichtete Öffnung verhindert.

Die Herstellung der Membran selbst geschah in folgender Weise (s. Abbildg.). Wir benutzten zu dem Zweck einen 15 cm langen starkwandigen Glaszylinder (1), dessen Querschnittsdurchmesser 3 cm betrug und der an dem einen Ende zu einem nach unten glatt abgeschliffenen Wulst aufgetrieben war. Ein rundes Scheibchen gewöhnlichen Filtrierpapiers wurde mittelst Kollodium an diesen Rand angeklebt und zwar derart, daß an dem Glaswulst unten das Papier, außen die Kollodiumlamelle haftete, wodurch ein Abrutschen derselben von dem Glas verhindert wurde. Außerdem war ein kleines vier-



eckiges Eisendrahtnetz (2) mittelst Aufbiegen seiner vier Ecken über den Glaswulst unterhalb des Papiers angebracht, um dasselbe mechanisch vor Einreißen durch hydrostatische Drucke zu schützen. Da wir immer nur mit neutralen oder nur ausnahmsweise mehr als $\frac{1}{1000}$ n. Säurelösungen arbeiteten, halten wir die Anwendung des Eisennetzes in Ermangelung von Platin nicht für bedenklich. Das grobe Netz sowie das großporige Filterpapier kommen als elektroendosmotisch wirksame Membranen neben der eigentlichen Pulvermembran nicht in Betracht. Wenn man nämlich zwei Membranen hintereinander schaltet mit den Zähigkeitswiderständen w_1 und w_2 und welche, jede für sich betrachtet, den Wassertransport v_1 und v_2 bewirken würden, so ist der Gesamttransport, wenn man die Gesetze der Elektroendosmose sinngemäß anwendet

$$V = v_1 \frac{w_1}{w_1 + w_2} + v_2 \frac{w_2}{w_1 + w_2}.$$

Ist nun w_1 viel größer als w_2 , so ist angenähert

$$V = v_1$$

d. h. die Endosmose verhält sich so, als wenn die Membran mit dem größeren Zähigkeitswiderstand allein vorhanden wäre.

Innen im Zylinder, über dem Papierboden wurde nun die eigentliche Membran hergestellt. Die pulverförmigen Substanzen wurden in Wasser aufgeschwemmt hineingegossen, das Pulver setzte sich nach einer kleinen Weile am Boden in dicker Schicht nieder und bildete die eigentliche Membran (3). Agar wurde auch in ähnlicher Weise eingegossen und erstarren gelassen, Kollodium — falls es nicht nur als Klebemittel am Rand, sondern als Membran fungieren sollte — einfach auf das Papier aufgestrichen. Das Netz wurde in diesem Fall überflüssig. Eine solche Kollodiumplatte zeigt nicht solche Unregelmäßigkeiten wie ein Säckchen.

Nachdem die Membran auf diese Weise fertiggestellt, in ein Gefäß (4) mit der nämlichen Elektrolytlösung, worin auch die Aufschwemmung stattfand, eingetaucht und mittelst einer Klemme befestigt war, erfolgte das Anbringen des Steigrohres (5). Der Zylinder wurde von oben mit einem Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Bohrung ein umgebogenes Glasrohr kam, das nach außen in dem eingeteilten Steigrohr endigte, dessen Durchmesser ungefähr 2,5 mm betrug. Das beinahe horizontale Rohr, das am

anderen Ende an einen Ständer angelehnt war, erhielt, dasselbe Niveau, wie die Lösung im großen Gefäß (von ca. $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt). In der anderen Bohrung des Stopfens war die schon erwähnte Agarröhre (6), an der oben die Ableitungsröhre der Kalomelektrode (7) angesetzt wurde. Diese Agarröhre macht keine Komplikationen in der Endosmose, weil erstens ihr Querschnitt gegenüber dem der Membran sehr klein ist und zweitens weil sie mit konz. KCl-Lösung hergestellt ist, welche die Verschiebung des Wassers verhindert (s. weiter unten). Es wurde darauf geachtet, daß beim Schließen des Zylinders keine Luftblase in demselben zurückbleiben soll. Eine der vorigen gleiche Agarröhre (8) tauchte außen in das größere Gefäß, ebenfalls mit einer Kalomelektrode (9) verbunden. Ein Stromverschleißer und nötigen-

falls ein Milliampereometer vervollständigten die Apparatur.

Bevor die Ablesung der Geschwindigkeit geschah, wurde das Niveau im großen Gefäß und im Steigrohr derart geregelt, daß ohne Stromdurchgang keine Bewegung stattfand. Darauf wurde der Strom geschlossen und einige Male nach beiden Richtungen durchgelassen. Meistens dauerte es eine halbe Stunde, bis einigermaßen konstante Werte erzielt werden konnten.

Die anfänglichen Werte waren in der Regel geringer. Dies stimmt auch mit den Beobachtungen von J. Loeb überein. In einigen Fällen haben wir auch die Intensität des Stromes gemessen, der meistens einige Milliampere betrug, und beobachten können, daß dieselbe allmählich anstieg. Die Geschwindigkeit des Wassertransports selbst wurde so gemessen, daß nach Stromschluß jede ganze oder halbe Minute der Stand des Niveaus abgelesen wurde. Dabei zeigte es sich, daß die Geschwindigkeit pro Minute keine konstante Zahl war. Meistens zeigte sich eine Abnahme mit fortlaufendem Stromdurchgang, welche offensichtlich doch durch die hydrostatischen Druckdifferenzen verursacht war. Nach Öffnen des Stromes zeigte sich immer ein kleiner Rückgang des Niveaus nach der entgegengesetzten Richtung, was diese Deutung erhärtet. Am besten schien es, die während der ersten drei Minuten transportierte Wassermenge als Maßstab festzusetzen. Und zwar wechselten wir die Stromrichtung mehrere Male und nahmen von allen Ablesungen Mittelwerte. Die Werte nach den beiden Richtungen zeigten unregelmäßige Differenzen. Im allgemeinen fanden wir aber, daß die Versuche bei der Wiederholung gut reproduzierbar waren. Eine gewisse Einseitigkeit, bestehend in größerem

Transport in den Zylinder hinein, beruht auf der besseren Unterstützung der Membran resp. besserer Ausschaltung etwaiger Kataphorese in diesem Fall. In unseren Versuchen machen aber die ganzen Unterschiede nicht viel aus, so daß wir immer Mittelwerte zwischen den beiden Werten nahmen.

Die Versuchsergebnisse.

Zu den Tabellen ist folgendes zu bemerken:

I. Kollodium. A resp. K bedeutet, daß die Anode resp. Kathode in dem Zylinder war. Die ersten Zahlenreihen sind der Stand des Niveaus in den Kapillaren, in Intervallen von 30 Sekunden abgelesen. In den zweiten Reihen sind die Differenzen, d. h. die Geschwindigkeiten. Da die Einteilung der Kapillare vom äußeren Ende beginnt, bedeutet Anwachsen der Zahlen unter A negative, Abnahme unter A positive Ladung der Membran. Die Zahlen unter K verhalten sich diesbetreffs umgekehrt. Da die Kapillare 1 ccm faßte und die Einteilung von 0,0 bis 10,0 ging, so bedeutet 0,01 1 cmm. Die Geschwindigkeiten sind direkt in cmm angegeben. — Die angelegte Spannung betrug 110 Volt, die Entfernung der Enden der Agar-röhren 10–11 cm.

II. Kaolin. Die Anordnung ist dieselbe, bloß daß hier als Resultat das in 3 Minuten transportierte Volum verzeichnet ist. Dies geschah deshalb, weil hier die Geschwindigkeit infolge größerer Durchlässigkeit der Membran ständig abnahm. — Die angelegte elektrische Kraft ist die gleiche wie beim Kollodium.

III. Kohle. Hier ist der Stand des Meniskus bloß zu Anfang und nach Ablauf von 3 Minuten notiert. Die p_H der Säurelösungen wurde nach der Indikatormethode von Michaelis

I. Kollodiummembran.

Dest. Wasser *)						HCl $\frac{m}{100}$		NaOH $\frac{m}{1000}$			
I	A	K	II	A	K	A	K	A	K	A	K
5,81		5,97	1	7,96	1	8,04	2	5,61		5,55	0
5,84	3	5,96	0	7,97	2	8,02	1	5,63	2	5,55	1
5,87		5,96		7,99		8,01	1	5,65	2	5,56	
5,91	4	5,96	0	8,00	1	8,00	1	5,67	2	5,56	0
5,94	3				2	7,98	2	5,70	3		
5,97	3				2	7,96	2				
Dschn.	3,2		0,3		1,3	1,6		Dschn.	2,2	0,3	
Mittel		1,7			1,5			Dschn.	14,8	15,4	15,7
						1,6	Mittel		1,0	Mittel	15,2
						Membran —				Membran —	

*) I und II sind verschiedene Versuche, daher die verschiedenen hydrostatischen Einflüsse.

und Gyemant⁶⁾ bestimmt. Das verwendete Präparat war Kahlbaum'sche gereinigte Blutkohle.

IV. Agar. Die Zahlen sind jede Minute abgelesen, als Resultat wieder die Summe angegeben.

V. Fe_2O_3 und VI. Filtrierpapier ebenso. Bei letzterem war Bewegung nur in der ersten Minute vorhanden, dann blieb der Meniskus stehen. Dies beweist, daß sich hier keine Differenzen ausbilden können und daß das Papier in den übrigen Versuchen nicht stört.

⁶⁾ L. Michaelis u. A. Gyemant, Biochem. Zeitschrift **109**, 165 (1920).

NaCl $\frac{m}{1000}$						CaCl ₂ $\frac{m}{1000}$				CaCl ₂ $\frac{m}{500}$				CaCl ₂ $\frac{m}{100}$					
A		K		A		K		A		K		A		K		A		K	
5,94		7,02		5,90		7,13		7,45		8,20		7,15		7,88		7,36		7,90	
6,08	14	6,91	11	6,05	15	7,01	12	7,55	10	8,10	10	7,23	8	7,78	10	7,43	7	7,84	6
6,23	15	6,79	12	6,20	15	6,89	11	7,64	9	8,01	9	7,31	8	7,70	8	7,50	7	7,76	8
6,37	14	6,68	11	6,35	15	6,78	11	7,74	10	7,92	9	7,38	7	7,60	10	7,57	7	7,72	4
6,52	15	6,58	10	6,50	15	6,67	11	7,83	9	7,84	8	7,46	8	7,52	8	7,63	6	7,66	6
6,65	13	6,47	11	6,65	15	6,56	11	7,93	10	7,75	9	7,55	9	7,44	8	7,68	5	7,61	5
6,77	12	6,37	10	6,80	15	6,45	11	8,02	9	7,67	8	7,64	9	7,35	9	7,74	6	7,56	5
6,90	13	6,27	10	6,94	14	6,34	11	8,10	8	7,60	7	7,73	9	7,27	8	7,74	6	7,51	5
7,03	13	6,16	11	7,07	13	6,23	10	8,19	9	7,53	7	7,82	9	7,20	7	7,80	6	7,48	3
		6,06	10			6,13	11			7,45	8					7,86		7,45	3
		5,97	9			6,04	9											7,41	4
						5,94	10											7,37	4
Dschn.	13,6		10,5		14,6		10,8	Dschn.	9,2		8,3	Dschn.	8,4		8,5	Dschn.	6,2		4,8
Mittel							12,4	Mittel			8,8	Mittel			8,5	Mittel			5,5
					Membran	—				Membran	—			Membran	—			Membran	—

AlCl ₃ $\frac{m}{1000}$ *)				Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{1000}$				Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{500}$											
A		K		A		K		A		K									
7,12	0	7,17	2	6,79	16	8,20	22	6,86	22	8,23	20	6,86	23	8,13	24	6,86	20	8,18	24
7,12	0	7,15	2	6,95	16	7,98	22	7,08	21	8,03	19	7,09	23	7,89	24	7,06	20	7,94	23
7,12	0	7,13	2	7,11	16	7,78	20	7,29	20	7,84	19	7,30	21	7,67	22	7,26	20	7,71	23
7,12	0	7,11	2	7,27	16	7,58	20	7,49	21	7,64	20	7,51	21	7,45	22	7,47	21	7,50	21
Dschn.	0	2		7,44	17	7,40	18	7,67	18	7,45	19	7,71	20	7,24	21	7,67	20	7,29	21
				7,60	16	7,22	18	7,85	18	7,28	17	7,88	17	7,03	21	7,86	19	7,10	19
Mittel		1		7,75	15	7,05	17	8,03	18	7,11	17	8,06	18	6,83	20	8,06	20	6,91	19
				Membran	—	7,90	15	6,88	17			6,94	17						
				8,05	15														
*) Die Zahlen pro Minute abgelesen				Dschn.	15,8	18,9	19,5	18,4	Dschn.	20,0	21,7	20,0	21,2						
				Mittel			18,1		Mittel				20,7						
							Membran	—					Membran						

Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{100}$				Na ₃ PO ₄ $\frac{m}{1000}$							
A	K		A	K	A	K		A	K	A	K
6,97		8,20	6,85	7,95	5,54		6,64	5,53	6,63	5,68	6,46
7,15	18	8,02	18	7,77	19	5,75	21	6,43	21	5,74	23
7,32	17	7,84	18	7,02	17	6,22	22	6,18	25	6,39	24
7,32	16	7,84	18	7,19	19	5,97	22	6,18	23	5,97	22
7,48	18	7,66	16	7,36	17	6,22	25	5,95	22	6,15	22
7,66	18	7,50	16	7,55	19	6,22	22	5,95	21	5,93	22
7,84	18	7,33	17	7,74	19	6,44	22	5,74	21	5,71	22
8,02	18	7,15	18	7,05	18	6,65	21	5,53	21	6,42	23
		6,98	17	6,90	15			6,63	21	5,51	20
				8,09						6,82	23
Dschn. 17,5		17,4		17,7	17,4	Dschn. 22,2		22,2		22,0	22,4
Mittel				17,5	Mittel					22,8	22,2
				Membran —						Membran —	

II. Kaolin.

Dest. Wasser									
A		K		A		K		A	
1,95	8	1,70	6	1,82	10	2,35	15	2,11	4
2,03	9	1,64	5	1,92	9	2,20	12	2,15	4
2,12	6	1,59	4	2,01	9	2,08	4	2,19	6
2,18	6	1,55	4	2,10	10	2,04	4	2,25	6
2,24	5	1,51	3	2,20	6	2,00	6	2,32	5
2,29	6	1,48	3	2,26	6	1,94	5	2,37	4
2,35		1,45		2,32		1,89		2,41	
Summe	40		25		50		46		30
								Mittel	38
								Membran	—

HCl $\frac{m}{1000}$									
A		K		A		K		A	
3,63	15	4,21	19	3,71	17	4,15	20	3,62	14
3,78	12	4,02	17	3,88	13	3,95	15	3,76	12
3,90	12	3,85	13	4,01	13	3,80	12	3,88	10
4,02	8	3,72	9	4,14	7	3,68	8	3,98	9
4,10	7	3,63	6	4,21	7	3,60	8	4,07	6
4,17	2	3,57	4	4,28	5	3,52	4	4,13	6
4,19		3,53		4,33		3,48		4,19	
Summe	56		68		62		67		57
								Mittel	61,7
								Membran	—

HCl $\frac{m}{100}$									
A		K		A		K		A	
2,24	7	2,29	6	2,31	7	2,23	6	während 3 Min.	
								Mittel	6,5
								Membran	—

NaOH $\frac{m}{1000}$									
A		K		A		K		A	
3,45	40	3,78	58	1,79	31	2,91	51	1,59	38
3,85	45	3,20	50	2,10	33	2,40	49	1,97	40
4,30	32	2,70	40	2,43	28	1,91	39	2,37	31
4,62	21	2,30	30	2,71	16	1,52	29	2,68	19
4,83	7	2,00	17	2,87	6	1,23	29	2,87	10
4,90	2	1,83	13	2,93	4	1,01	22	2,97	10
4,92		1,70		2,97		0,85	16	3,01	4
Summe	147		208		118		206		142
Mittel		177,5			162,0				188,5

NaOH $\frac{m}{1000}$									
A		K		A		K		A	
0,87	37	2,31	56	1,24	39	1,75	58	1,63	35
1,24	39	1,75	58	1,63	35	0,71	46	1,98	25
1,63	35	0,71	46	2,23	14	0,35	29	2,37	5
1,98	25	0,35	29	2,37	5	0,06	24	2,42	
2,23	14	0,06	24	2,42		-0,18			
								Mittel	182,5
								Membran	—

NaCl $\frac{m}{1000}$									
A		K		A		K		A	
1,23	32	4,75	67	2,60	35	5,57	62	3,28	37
1,55	40	4,08	43	2,95	43	4,95	57	3,65	45
1,95	50	3,65	35	3,38	52	4,38	38	4,10	50
2,45	60	3,30	30	3,90	55	4,00	35	4,60	45
3,05	70	3,00	24	4,45	60	3,65	25	5,05	43
3,75	80	2,76	21	5,05	47	3,40	20	5,48	36
4,55		2,55		5,52		3,20		5,84	
Se.	332		220		292		237		256
Mittel		276			264,5				253

CaCl ₂ $\frac{m}{1000}$									
A		K		A		K		A	
2,05	23	3,65	35	2,61	26	4,25	37	2,97	24
2,28	25	3,30	25	2,87	27	3,88	28	3,21	25
2,53	24	3,05	21	3,14	26	3,60	24	3,46	26
2,77	28	2,84	17	3,40	25	3,36	18	3,72	26
3,05	28	2,67	14	3,65	31	3,18	14	3,98	27
3,33	32	2,53	13	3,96	30	3,04	14	4,25	20
3,65		2,40		4,26		2,90		4,45	
Se.	160		125		165		135		148
Mittel		142,5			150				145

Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{1000}$								AlCl ₃ $\frac{m}{1000}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
2,16	4,97	2,34	4,50	1,71	4,06	1,31	4,79	2,65	1,13	2,19	0,46
2,65 49	4,43 54	2,87 53	4,08 42	2,30 59	3,44 62	1,98 67	4,25 54	2,35 30	1,70 57	1,87 32	1,05 59
3,23 58	3,75 68	3,50 63	3,38 70	2,95 65	2,65 79	2,82 84	3,42 83	2,00 35	2,08 38	1,50 37	1,45 40
3,85 62	3,25 50	4,10 60	2,80 58	3,51 56	2,00 65	3,40 58	2,70 72	1,60 40	2,40 32	1,10 40	1,80 35
4,48 63	2,80 45	4,50 40	2,32 48	3,86 35	1,50 50	3,85 45	2,10 60	1,20 40	2,60 20	0,70 40	1,98 18
4,86 38	2,42 38	4,70 20	1,93 39	4,05 19	1,10 40	4,10 25	1,65 45	0,80 40	2,78 18	0,30 40	2,18 20
5,00 14	2,12 30	4,77 7	1,61 32	4,11 6	0,76 34	4,20 10	1,28 37	0,40 40	2,90 12	-0,05 35	2,31 13
Se. 284	285	243	289	240	330	289	351	Se. 225	177	224	185
Mittel 284,5		266		285		320		Mittel 201		204,5	
						288,8				202,7	
						Membran —				Membran +	

III. Kohle.

NaCl $\frac{m}{10000}$				NaCl $\frac{m}{1000}$				NaCl $\frac{m}{100}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
0,45 23	0,67 16	0,51 30	0,77 20	2,49 12	2,66 14	2,48 11	2,65 14	0,52 12	0,60 9	0,57 13	0,64 9
0,68	0,51	0,81	0,57	2,61	2,52	2,59	2,51	0,64	0,51	0,70	0,55
	19,5		25		13		12,5				
Mittel		22,3		Mittel	12,8			Mittel	10,8		
Membran		—		Membran	—			Membran	—		

Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{1000}$				Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{100}$				AlCl ₃ $\frac{m}{1000}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
0,85 58	1,20 32	0,83 57	1,35 37	0,70 14	0,85 16	0,71 14	0,83 13	3,42 38	3,08 47	3,62 32	3,33 41
1,43	0,88	1,40	0,98	0,84	0,69	0,85	0,70	3,04	3,55	3,30	3,74
	45		47								
Mittel		46		Mittel	14,3			Mittel	39,5		
Membran		—		Membran	—			Membran	+		

HCl $\frac{m}{4000}$ ph (nach der Adsorption) = 4,35				HCl $\frac{m}{2000}$ ph = 3,95				HCl $\frac{m}{1000}$ ph = 3,78			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
1,34 7	1,36 4	1,36 4	1,38 3	1,37 4	1,39 3	0,58 6	0,54 8	0,92 15	0,77 13		
1,41	1,32	1,40	1,35	1,41	1,36	0,52	0,62	0,77	0,90		
		Mittel 4,2				Mittel 7		Mittel 14			
		Membran —				Membran +		Membran +			

HCl $\frac{m}{100}$ ph = ca. 2,0				H ₂ SO ₄ $\frac{m}{20000}$ ph (nach der Adsorption) = 5,81				H ₂ SO ₄ $\frac{m}{4000}$ ph = 4,70			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
0,89 20	0,57 28	1,00 26	0,68 30	0,64 7	0,70 8	0,63 9	0,70 4	0,54 2	0,55 1		
0,69	0,85	0,74	0,98	0,71	0,62	0,72	0,66	0,56	0,54		
					7,5		6,5				
		Mittel 26				Mittel 7,0		Mittel 1,5			
		Membran +				Membran —		Membran —			

$\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{m}}{2000} \text{ ph} = 3,43$				$\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{m}}{200} \text{ ph} = \text{ca. } 2,0$				$\text{AgNO}_3 \frac{\text{m}}{500}$															
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K												
0,20 0,22	2	0,18 0,19	1	0,24 0,25	1	0,22 0,24	2	0,99 0,91	8	0,91 1,04	13	1,07 0,98	9	0,97 1,09	12	1,21 1,11	10	1,11 1,19	8	1,20 1,08	12	0,66 0,77	11
Mittel 0				Mittel 10,5				Mittel 10,2															
Membran entladen				Membran +				Membran +															

IV. Agar (2 Proz.).

NaCl $\frac{\text{m}}{1000}$ Membran 1 cm dick				NaCl $\frac{\text{m}}{1000}$ Membran 2 cm dick				NaCl $\frac{\text{m}}{1000}$ Membran 4 cm dick							
A		K		A		K		A		K		A		K	
5,42	6,64	5,56	6,41	6,22	7,10	6,19	6,93	7,56	8,24	7,46	8,27	7,89	8,00	7,85	8,27
32	17	26	16	24	20	24	20	33	24	39	30	21	25	27	27
30	24	30	17	22	24	22	25	15	25	18	28	15	25	18	28
6,04	6,23	6,12	6,08	6,68	6,66	6,65	6,48	8,10	7,75	8,12	7,70	8,25	7,50	8,30	7,42
30	20	26	13	22	21	25	25	15	25	18	28	15	25	18	28
6,34	6,03	6,38	5,95	6,90	6,45	6,90	6,23	8,25	7,50	8,30	7,42	8,25	7,50	8,30	7,42
92	61	82	46	68	65	71	70	69	74	84	85	69	74	84	85
76,5		64		68		65		71,5		84,5		69		85	
Mittel		70,2		Mittel		68,5		Mittel		78		Mittel		78	
Membran		—		Membran		—		Membran		—		Membran		—	

Al Cl ₃ $\frac{m}{500}$				H Cl $\frac{m}{1000}$											
A		K		A		K		A		K		A		K	
8,50		8,64		0,00		0,60		0,03		0,70		0,03		0,88	
8,55	5	8,61	3	0,14	14	0,38	22	0,13	16	0,48	22	0,22	19	0,65	23
8,60	5	8,57	4	0,26	12	0,14	24	0,28	15	0,24	24	0,35	13	0,42	23
8,67	7	8,55	2	0,38	12	-0,03	17	0,40	12	0,03	21	0,48	13	0,21	21
17		9		38		63		43		67		45		67	
Mittel 13				Mittel 54				Mittel 54				Mittel 45			
Membran —				Membran —				Membran —				Membran —			

V. Fe_2O_3 .

Dest. H ₂ O		HCl $\frac{m}{1000}$				NaOH $\frac{m}{1000}$				NaCl $\frac{m}{1000}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
3,10	8	2,69	15	3,07	22	0,72	14	0,85	16	2,19	25	2,11	10
3,02	13	2,54	27	2,85	27	0,86	16	0,70	17	1,80	22	2,01	8
		2,40	14	2,72	23			0,87	17	2,02		1,93	7
Mittel	10,5	2,40	14	2,65	20							1,86	8
Membran	+	2,26	19	2,95	20	Mittel	16					2,00	8
		2,26	19	2,43	20	Membran	—						23
		43	68	64	70							25	
				67								23,7	
		Mittel		+						Mittel		+	
		Membran								Membran			

RbCl $\frac{m}{1000}$				NaJ $\frac{m}{1000}$				CaCl ₂ $\frac{m}{1000}$															
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K												
2,20 2,12 2,07 2,01	8 5 6	2,00 2,12 2,19 2,24	12 7 5	2,29 2,21 2,13 2,07	8 8 6	2,01 2,10 2,20 2,29	9 10 9	2,09 2,01 1,94 1,88	8 7 6 5	1,91 1,98 2,04 2,09	7 6 5	2,08 2,00 1,94 1,88	8 6 6	1,89 1,96 2,02 2,08	7 6 6	2,29 2,04 1,82 1,66	25 22 16	1,73 1,95 2,14 2,31	22 19 17	2,27 2,02 1,81 1,63	25 21 18	1,69 1,92 2,14 2,32	23 22 18
19		24		22		28		21		18		20		19		63		58		64		63	
Mittel-		23,2				Mittel-		19,5				Mittel-		62									
Membran		+				Membran		+				Membran		+									

BaCl ₂ $\frac{m}{1000}$				AlCl ₃ $\frac{m}{1000}$				Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{1000}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
2,97 27	2,31 24	2,82 24	2,29 25	3,19 39	2,36 35	2,93 37	2,04 36	2,20 7	2,39 9	2,17 6	2,40 10
2,70 22	2,55 18	2,58 20	2,54 19	2,80 40	2,71 30	2,56 38	2,40 33	2,27 6	2,30 7	2,23 8	2,30 8
2,48 19	2,73 16	2,38 13	2,73 18	2,40 36	3,01 25	2,18 36	2,73 28	2,33 7	2,23 6	2,31 8	2,22 5
2,29	2,89	2,25	2,91	2,04	3,26	1,82	3,01	2,40	2,17	2,39	2,17
68	58	57	62	115	90	111	97	20	22	22	23
Mittel	61,2				102,5		104	Mittel	21,8		
Membran	+			Mittel		103,2		Membran	—		
				Membran	+						

VI. Filtrierpapier.

NaCl $\frac{m}{1000}$		NaCl $\frac{m}{1000}$ + HCl $\frac{m}{1000}$		HCl $\frac{m}{100}$	
A	K	A	K	A	K
1,55 14	1,61 13	0,35 5	0,58 10	0,74 3	0,77 0
1,69	1,48	0,40	0,48	0,74	0,80
Mittel 13,5		7,5		1,5	
Membran —		Membran —		Membran —	

Theoretischer Teil.

Wir wollen unsere Versuchsergebnisse im Zusammenhang mit einer theoretischen Erörterung der Adsorptionsaufladungen diskutieren. Der Uebersichtlichkeit halber muß dabei eine Unterscheidung zwischen elektrolyt- und nicht-elektrolytartigen Adsorbenzien stattfinden.

A. Elektrolytartige Adsorbenzien.

1. Die Ladung einer solchen Substanz, wenn sie in Berührung mit Wasser (oder anderen flüssigen Phasen) steht, rührt nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse daher, daß an der Trennungsfläche eine derartige Verteilung der Ionen stattfindet, daß dadurch das feste Teilchen entgegengesetzte Ladung als das Wasser erhält. Eigentlich sitzt die äußere Ladung der Doppelschicht an den Ionen und nicht an den Wassermolekeln selbst. Doch bei der elektro-osmotischen Verschiebung werden von den Ionen die ganzen Wassermassen, mit denen sie infolge Hydratation verbunden sind, mitgeschleppt, und der Reibungswiderstand, den die Ionen bei ihrer Bewegung überwinden müssen, ist die innere Reibung des Wassers.

Der Grund zu dieser Verteilung rührt daher, daß die Oberfläche des Adsorbens durch Addition der einen Ionenart eine entsprechende Ladung erhält, wobei die korrespondierenden entgegengesetzt geladenen Ionen sich in der nächsten Umgebung ansammeln müssen. Diese Addition, oder Ionenadsorption, ist im Grunde genommen derselbe Vorgang, der aus der

anorganischen Chemie in der Bildung von Komplexionen bekannt ist. Als einfachstes Beispiel sei das elektroneutrale NH₃ erwähnt, an das sich ein Wasserstoffion anlagern kann, wodurch das positive NH₄⁺ entsteht, nur daß bei diesen Verbindungen das Gesetz der einfachen Proportionen noch klar zutage tritt. Aber der Begriff der Valenz mußte von Werner schon bedeutend erweitert werden, um die große Zahl und Mannigfaltigkeit dieser Komplexe erklären zu können. Daß die Verhältnisse im Falle kolloider Teilchen noch viel verwickelter liegen müssen, kann nicht wundernehmen. Deshalb ist es aber nicht notwendig, dieser Art von Ionenbindung andere Kräfte zugrunde zu legen als jener anderen.

Denselben Tatbestand kann man auch so ausdrücken, daß das elektroneutrale Kolloid das eine Ion abdissoziiert. Offenbar ist damit prinzipiell dasselbe gesagt. Ebenso kann man ja sagen, das neutrale Ammoniumhydroxyd dissoziiert OH⁻ ab, wodurch NH₄⁺ zurückbleibt.

2. Die Aenderung der Aufladung durch Elektrolyte erfolgt dadurch, daß die zugesetzten Ionen in verschiedener, spezifischer Weise von der festen Phase angezogen werden. Die Adsorbierbarkeit der Ionen ist hier ausschlaggebend. Dieser Begriff, obzwar schon seit einiger Zeit in der Literatur bekannt, wurde in konkreter Weise neuerdings von Michaelis und Rona⁷⁾ geprägt. Ist das eine Ion z. B.

⁷⁾ L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. (1919).

viel stärker adsorbierbar als dasjenige, welches die äußere Belegung der Doppelschicht bildete und von gleichem Vorzeichen, so wird dieses von dort verdrängt, es findet eine Austauschadsorption statt und die Potentialdifferenz muß abnehmen. Kommen Ionen hinzu, welche sogar besser adsorbierbar sind als diejenigen, welche bisher die innere Belegung gebildet haben, so kann eine Umladung stattfinden. Andererseits können auch Ionen auftreten, die vom Vorzeichen der inneren Belegung sind und dabei stark adsorbierbar. Solche können sich unter Umständen weiter anlagern und die ursprüngliche Ladung vermehren.

3. Wie äußert sich der Einfluß des Adsorbens auf die Aufladungsvorgänge? Dieser Einfluß ist von ebensolcher ausschlaggebender Bedeutung wie der Einfluß der zugesetzten Elektrolyte. Wir wollen die Haupttypen der Adsorbenzien getrennt betrachten.

a) Säuren oder Basen (Kieselsäure und MgO). Bei diesen wird H^+ resp. OH^- dissoziiert und der Rest bleibt daher negativ resp. positiv zurück. Bei der kolloiden Kieselsäure z. B. müssen wir von der Vorstellung ausgehen, daß die Kolloidität vom SiO_3^{2-} herührt, welches wahrscheinlich überhaupt nicht molekulardispers in Lösung gehen kann. Infolgedessen würde man von vornherein eine Umladung für unmöglich halten, da ja das SiO_3^{2-} nie die äußere Belegung bilden kann. In der Tat ist es eine oft beobachtete Tatsache, daß die umladende Wirkung der H^+ hier versagt. Bekanntlich hat Perrin die Theorie aufgestellt, daß jede Membran durch H^+ positiv, durch OH^- negativ aufgeladen wird. Die Ausnahme bei Glaswolle erklärt er durch einen ständig hohen OH^- -Gehalt der nächsten Umgebung der Glaswand, wodurch Säuren daselbst sofort neutralisiert werden und ihre Wirkung nicht zur Geltung kommen kann. Es wurde von mehreren Seiten bezweifelt, daß diese Aussage allgemeine Gültigkeit besäße. Es scheint uns, daß sie durch unsere Versuche, die die Umladbarkeit durch H^+ bloß auf eine Gruppe der Membranen beschränken (s. u.) sicher widerlegt ist.

Bei Kieselsäure ist Umladung durch H^+ auf keinen Fall zu erwarten, da eine reine Säure durch sie in ihrer Dissoziation bloß zurückgedrängt werden und die Ladung höchstens auf Null zurückgehen kann.

Was die übrigen Ionen betrifft, so hatte Perrin dafür auch eine besondere Theorie. Er fand Adsorption von Kationen nur seitens

durch OH^- negativ geladener Membranen, Adsorption von Anionen dagegen nur bei saurer Reaktion. Er stellte daher die Hypothese auf, daß nur die H^+ und OH^- primär adsorbierbar seien, die übrigen nur sekundär, und zwar Kationen von den OH^- , Anionen von den H^+ -Ionen. Michaelis und Rona (loc. cit.) fanden auch, daß (bei Kohle) aus einem Gemisch von KCl und HCl mehr Cl^- adsorbiert wird als aus reinem KCl entsprechend höherer Konzentration. Das heißt größere H^+ resp. geringere OH^- -Konzentration begünstigt die Adsorption des Cl^- -Ions. Das Entgegengesetzte fand sich entsprechend für das K^+ -Ion.

Das eben erörterte Verhalten der Kieselsäure legt nun die Deutung nahe, daß das H^+ die übrigen schlechter adsorbierbaren Ionen, z. B. Na^+ verdrängt, die Adsorption des Na^+ also nur in alkalischer Lösung erfolgen kann, wo die $[\text{H}^+]$ entsprechend gering ist. Also nicht die OH^- -Ionen binden das Na^+ , sondern die H^+ -Ionen verdrängen es. Diese Deutung folgert auch Loeb aus seinen Versuchen mit Gelatinemembranen.

Nun wird aber unerwarteterweise Kieselsäure durch Aluminium umgeladen. Die Adsorbierbarkeit wird in besonderem Maße von der Wertigkeit beeinflusst, so daß die hohe Adsorbierbarkeit des Al^{3+} zu erwarten war. Daß eine Umladung erfolgt, kann nicht einem in-Lösung gehen der Silikationen zugeschrieben werden, sondern rührt wahrscheinlich von einzelnen frei bleibenden Valenzen der Al^{3+} -Ionen her, deren entsprechende Anionen (z. B. Cl^-) die negative Ladung des Wassers bewirken. Es bilden sich an der Oberfläche sozusagen basische Aluminiumsilikate.

b) Salze. Wir sahen soeben, daß die verschiedenen Kationen mit den H^+ -Ionen bei der Kieselsäure in Wechselwirkung treten können. Nehmen wir also Kaolin, welches in der Hauptsache wohl als ein Erdsilikat aufzufassen ist, so haben wir es demnach mit Kieselsäure zu tun, bei welcher schon zweiwertige Kationen in Austausch mit den H^+ getreten sind. Demnach muß sich Kaolin prinzipiell ebenso wie Kieselsäure verhalten, und in der Tat ist es, wie aus unseren Versuchen ersichtlich, durch H^+ nicht, jedoch durch Al^{3+} umladbar.

Salze wie z. B. AgCl sind insofern anders, als hier sowohl Ag^+ als Cl^- in Lösung tendieren kann, wie auch eine Umladung durch H^+ und OH^- stattfinden kann. Derartige Körper führen uns über zu den eigentlichen

c) Ampholyten, wie es das von uns untersuchte Fe_2O_3 darstellt und wie sie in großer Anzahl in der zitierten Arbeit von Glixelli vorhanden sind. Das kolloide Teilchen kann hier sowohl als Fe^{+++} , als auch als Ferration fungieren. Das erste ist der Fall in saurer und neutraler Lösung, das Teilchen ist dabei positiv; das zweite erfolgt in alkalischer Lösung, wobei eine negative Umladung statthat.

Daher gehören auch alle Eiweißkörper, wie sie von Loeb (loc. cit.) eingehend untersucht worden sind. Diese ganze Gruppe bietet dem Verständnis keine Schwierigkeiten.

B. Nichtelektrolytartige Adsorbenzien.

Die Tatsache, daß elektroindifferente Adsorbenzien überhaupt gegen Wasser eine Ladung annehmen, kann man am einfachsten durch die Annahme erklären, daß auch sie Ionen adsorbieren können. Die Beobachtung hat nun ergeben, daß es 1. indifferente Substanzen gibt, die immer nur eine negative Ladung haben können, die also nach dieser Auffassung nur negative Ionen adsorbieren und 2. solche, die je nach den Umständen eine wechselnde Ladung haben, die also nach jener Annahme Anionen und Kationen adsorbieren. (Indifferente Substanzen, die nur Kationen adsorbieren, sind bisher nicht bekannt.) Zu der ersten Gruppe gehört von unseren Versuchsobjekten Kollodium, Agar, Zellulose, lauter Stoffe, welche sog. negativierende Gruppen (s. u.) in reichlicher Menge enthalten. Von dem zweiten Typus fanden wir nur einen einzigen Vertreter: den Kohlenstoff, der seine amphotere Natur auch hier wieder dokumentiert, indem er je nach den Bedingungen Kationen oder Anionen adsorbiert. Insofern finden wir bei den nichtelektrolytartigen Adsorbenzien dieselbe Zweiteilung wieder, wie bei den elektrolytartigen: umladbare und nicht umladbare.

Legen wir die Anschauung des Rutherford-Bohr'schen Atommodells zugrunde, so ist diese Analogie wohl zu verstehen. In jedem Atom oder Molekül gibt es sowohl Stellen positiver wie negativer Ladung. Im allgemeinen wird daher jedes Massenteilchen sowohl positive wie negative Ionen anziehen können. Finden sich aber im Molekül die schon erwähnten negativierenden Gruppen, so werden sich diese gemäß der von Langmuir entwickelten Theorie bei Berührung mit Wasser an die Oberfläche drängen. Solche Gruppen, wie z. B. OH , NO_2

besitzen aber die Eigenschaft, durch Adsorption von Anionen resp. Abdissoziieren von Kationen komplexe negative Ionen bilden zu können. In diesem Sinne ist also Kohle ein in Wasser absolut unlöslicher Ampholyt und Kollodium eine in Wasser absolut unlösliche Säure, und die Stoffe erscheinen uns indifferent nur deshalb, weil sie absolut wasserunlöslich sind. Denken wir uns eine Aminosäure von so hohem Molekulargewicht, daß sie gar keine Wasserlöslichkeit besitzt, so verhält sie sich wie Kohle, und andererseits sind mehrfach hydroxylierte Kohlenstoffverbindungen und ganz besonders, wenn sie noch dazu nitriert und wasserlöslich sind: Säuren.

Kollodium als nitrierte Verbindung ist also immer negativ, weder Wasserstoffionen noch das dreiwertige Aluminium vermag es umzuladen, was wir besonders betonen möchten, gegenüber der entsprechenden Gruppe bei den elektrolytartigen Adsorbenzien.

Kohle als Ampholyt hat einen isoelektrischen Punkt, d. h. es gibt eine $[\text{H}^+]$, bei der ihre Ladung gleich Null ist. Wir fanden diese etwas verschieden, je nachdem wir mit HCl oder H_2SO_4 ansäuerten. Im ersten Fall liegt er bei $p_{\text{H}} = 4,2$, im zweiten bei 3,4. Natürlich sind diese Zahlen nicht exakt. Sicher ist jedoch, daß während mit HCl bei $p_{\text{H}} = 3,95$ eine positive Ladung vorhanden war, mit H_2SO_4 bei 3,43 gar keine Wanderung zu beobachten war. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt wahrscheinlich darin, daß auch die Anionen in der Aufladung mitbeteiligt sind und daß SO_4^{--} stärker negativ ladet als Cl^- und daher zur Entladung eine höhere $[\text{H}^+]$ erfordert⁸⁾.

C. Beziehungen zwischen Adsorbierbarkeit und Aufladungsfähigkeit der Elektrolyte.

Wir erwähnten schon den prinzipiellen Unterschied der chemisch-analytischen und der elektrokinetischen Methode zur Untersuchung der Ionenadsorption. Dieser Unterschied tritt in unseren Experimenten klar zutage. Z. B. läßt Na_2SO_4 Kohle stärker auf als NaCl , analytisch aber

⁸⁾ Aus einer für wasserlösliche Ampholyte sich beziehenden Arbeit von Michaelis (Biochem. Zeitschrift 225, 1920) geht hervor, daß die isoelektrische $[\text{H}^+]$ durch Gegenwart von Salzen aus lauter einwertigen Ionen nicht verschoben wird. Es wäre aber nicht angebracht, etwas Ähnliches für diese anderen Verhältnisse zu erwarten, wo erstens das Ampholyt kolloid und zweitens die verglichenen Anionen verschiedenwertig sind.

wird Na_2SO_4 erheblich weniger adsorbiert als NaCl (Michaelis u. Rona, loc. cit.). Na_2SO_4 ladet Fe_2O_3 negativ auf, NaCl positiv; analytisch läßt sich bei keinem eine sichere Adsorption nachweisen. Die Ladung des Kaolins wird durch alle Ionen merkbar beeinflusst; analytisch wird wenigstens von gewöhnlichen einwertigen Ionen keines nachweisbar adsorbiert. Im allgemeinen ist folgendes ersichtlich: Die Größe der Ladung ist bei den Stoffen, die analytisch nicht nachweisbar adsorbieren, sichtlich beträchtlicher als bei denjenigen, die gut adsorbieren.

Damit im Zusammenhang steht auch die Tatsache, daß alle Ladungen bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration durch ein Maximum gehen, welches im allgemeinen bei $\frac{m}{500}$ Konzentration erreicht wird. (Siehe die Arbeiten von Kruyt⁹⁾, ferner die von Loeb, loc. cit.) Der Rückgang der Ladung ist in unseren Versuchen z. B. mit CaCl_2 bei Kollodium ersichtlich. Ähnliche Rückgänge zeigen NaCl und Na_2SO_4 bei Kohle. (Erwähnt mag werden, daß die wesentlich kleineren Maximalkonzentrationen bei Strömungspotentialen, die H. Freundlich und P. Rona¹⁰⁾ fanden, daher rühren, daß in diesen Versuchen auch die Leitfähigkeit der Flüssigkeit eine Rolle spielt, was bei der Elektroendosmose, wenigstens bei konstantem Potentialgefälle nicht der Fall ist.) Der Rückgang erfolgt trotz der stetigen, wenn auch nicht proportionalen Zunahme der Adsorption mit der Konzentration.

Alle diese Erscheinungen zeigen aufs deutlichste, daß die analytisch gemessene Adsorption eines Elektrolyten keinen unmittelbaren Aufschluß gibt über die durch ihn hervorgerufene Aufladung. Denken wir uns z. B. einen Elektrolyt mit zwei gleichstark adsorbierbaren Ionen, so würde er trotz hoher Adsorption nicht Aufladung bewirken können. Denken wir uns aber einen Elektrolyt, dessen beide Ionen sehr wenig,

aber in verschiedenem Maße adsorbiert werden, so kann trotz geringer Adsorption Aufladung entstehen. Als besonders wichtig möchten wir aber betonen, daß auch bei verschiedener Adsorbierbarkeit der Potentialsprung an der Grenzfläche verschwinden kann, wenn die Konzentration des Elektrolyten daselbst zu hohe Werte annimmt, eine Erscheinung, auf die schon Freundlich u. Rona hingewiesen haben und die wahrscheinlich auf eine Verschmälerung der Doppelschicht zurückzuführen ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode für elektroendosmotische Versuche beschrieben, die für alle Arten von Membranen anwendbar ist. Mit dieser Methode wurden verschiedene Membranen in verschiedenen Elektrolyten untersucht.

2. Theoretisch ergab sich folgendes: Die Aufladungen, welche der Elektroendosmose zugrunde liegen, können auf Ionenadsorption zurückgeführt werden. Maßgebend dabei sind a) die verschiedene Adsorbierbarkeit der beiden Ionenarten des Elektrolyten im Verein mit Verdrängungserscheinungen zwischen gleichnamigen Ionen; b) die Natur des Adsorbens. Diese haben entweder den Charakter einer Säure (Base) oder eines Ampholyten. Die „Säuren“ bzw. „Basen“ können durch H^+ bzw. OH^- -Ionen im höchsten Fall entladen, aber nicht umgeladen werden; in gewissen Fällen ist Umladung durch dreiwertige Ionen möglich. Ampholyte können durch endliche Konzentration an H^+ oder OH^- -Ionen umgeladen werden. Die sog. indifferenten Diaphragmenstoffe verhalten sich ebenfalls entweder wie Säuren oder wie Ampholyte und sind dementsprechend entweder nur entladbar oder umladbar. Nicht umladbar, sondern immer negativ sind z. B. Kollodium, Agar; von umladbaren ist bisher nur der amorphe Kohlenstoff bekannt.

Die analytisch bestimmbare Adsorbierbarkeit eines Elektrolyten gibt keinen direkten Aufschluß über die Aufladung durch denselben; als Regel kann man ansprechen, daß je geringer die analytisch nachweisbare Adsorption, um so größer die stattgefundene Aufladung ist.

⁹⁾ H. R. Kruyt, Koll.-Zeitschr. 22, 81 (1918).

¹⁰⁾ H. Freundlich u. P. Rona, Ber. d. Berl. Akad. 20, 397 (1920).

Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften disperser Systeme.

I. Ueber Farbenänderungen durch Belichtung.

Von Fritz Weigert (Leipzig).

(Eingegangen am 6. Januar 1921.)

§ 1. Einleitung.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften chemischer Systeme, speziell der spektralen Verteilung der Lichtabsorption, ist das feinste Hilfsmittel zur Erkenntnis ihres Aufbaus. Dieses Hilfsmittel ist auf disperse Systeme schon vielfach angewendet worden, und die experimentelle und theoretische Untersuchung ihrer Farben und Farbänderung bei verschiedener Herstellung und Nachbehandlung hat zahlreiche charakteristische Eigenschaften der Kolloide erschlossen. Man hat daraus gelernt, daß das Absorptionsspektrum disperser Systeme, bei Ausschluß chemischer Veränderungen, in einem nahen Zusammenhang mit dem Dispersitätsgrad des Systems und den optischen Eigenschaften der einzelnen Molekülarten steht, aus welchen die disperse Phase und das Dispersionsmittel aufgebaut sind.

Der Dispersitätsgrad kann bei fast allen diesen Versuchen nur auf ziemlich grobem und unübersichtlichem Wege durch Variation bei der Herstellung des kolloiden Systems geändert werden. Ebenso ist man noch nicht imstande, mit Sicherheit bestimmte Zustände, z. B. ein Silbersol von genau definierter Farbe, zu reproduzieren, weil der Dispersitätsgrad mit einer Reihe verschiedener Faktoren in einem Zusammenhang steht, der noch nicht vollkommen erkannt ist. Die Schlüsse, welche man von den optischen Eigenschaften eines Systems auf den Dispersitätsgrad, und umgekehrt vom Dispersitätsgrad auf das Absorptionsspektrum zieht, sind daher noch ziemlich unsichere.

Wohl der einzige Fall, bei dem es möglich ist, die Farben kolloider Systeme auf einem einfachen und übersichtlichen Wege reversibel zu verändern, ist die zuerst von Faraday¹⁾ gemachte Beobachtung, daß die Farbe von Goldgelatine in trockenem und feuchtem Zustande verschieden ist. Diese Erscheinung wurde von Kirchner und Zsigmondy²⁾ an Silber- und Goldgelatinepräparaten sehr eingehend untersucht und in der Weise gedeutet, daß durch den Wasser-Eintritt und -Austritt in dem System die Lagerungsdichte der einzelnen Metallkomplexe reversibel geändert wird, was eine rever-

sible Farbeänderung zur Folge hat. Aber auch in diesem Fall sind die Beziehungen zwischen Ursache und Wirkung nicht eindeutig: Es findet eine Volumenvergrößerung bei der Quellung der trocknen Gelatine durch Wasseraufnahme statt, das Wasser tritt als neuer Stoff in das System ein, der Brechungsexponent und die Oberflächenspannung ändern sich, so daß es noch unentschieden ist, welche Veränderungen des Systems direkt mit der Farbenänderung verknüpft sind.

Es ist zu erwarten, daß man über den Zusammenhang zwischen dem Zustand eines kolloiden Systems und seiner Lichtabsorption etwas mehr erfährt, wenn man in der Lage ist, es auf mildere und differenziertere Weise zu verändern, als durch die erwähnten Methoden. Dies scheint nun auf Grund einer neuen Beobachtung möglich zu sein, welche ich vor kurzer Zeit beschrieben habe. Es ist dies die überraschende Tatsache, daß bei Einwirkung von linear polarisiertem Licht auf bestimmte gefärbte Medien diese in der Schwingungsrichtung der Strahlung bevorzugte Eigenschaften erhalten, sie werden dichroitisch und doppelbrechend. Gleichzeitig nehmen die Systeme die Farbe des erregenden Lichtes an. Die weitere Erforschung dieser Erscheinung hat nun ergeben, daß kein eigentlich photochemischer Vorgang stattfindet, daß der neue Effekt nur in gefärbten kolloiden Systemen auftritt, und daß wir also Farbänderungen disperser Systeme vor uns haben, welche spezifisch von der Wellenlänge des erregenden Lichtes und seiner Schwingungsrichtung abhängig sind.

Man kann demnach das wirkende Agens, die erregende Strahlung, in der differenziertesten Art nach Intensität, Wellenlänge und Schwingungsrichtung dosieren, und dann die Veränderungen des Systems optisch, also mit einem Mittel gleicher Feinheit untersuchen.

In einer Reihe von Mitteilungen³⁾ ist die neue Erscheinung vom physikalischen Stand-

³⁾ F. Weigert, Ueber einen neuen Effekt der Strahlung. I. Mitt. Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 21, 479 (1919); II. Mitt. ebenda 21, 615 (1919); III. Mitt. ebenda 21, 623 (1919); IV. Mitt. Zeitschr. f. Physik 2, 1 (1920); V. Mitt. ebenda 3, 437 (1921). — Ueber die spezifische Wirkung der polarisierten Strahlung (Ann. d. Phys. 63, 681, 1920).

¹⁾ W. Faraday, Phil. Trans. 147, 175 (1857).

²⁾ F. Kirchner u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 15, 573 (1904).

punkt aus untersucht worden, da dieser erste Fall, wo eine vektorielle Eigenschaft der Strahlung, die Schwingungsrichtung, sich dauernd in dem System abbildet, auch für die Kenntnis des Mechanismus der Umwandlung von Strahlung in andere Energieformen von Wichtigkeit zu sein scheint. An dieser Stelle sollen die Versuchsergebnisse in ihren Beziehungen zur Kolloidchemie und besonders zur Farbe disperser Systeme diskutiert werden. Hierzu wird es nötig sein, den neuen Effekt zuerst zu beschreiben. Dann werden in einer Reihe folgender Mitteilungen die ultramikroskopische Untersuchung der betreffenden lichtempfindlichen Systeme, einige Folgerungen auf die optische Struktur der heterogenen Komplexe, die kolloidchemische Deutung des Effektes und einige Beispiele besprochen werden, welche zeigen, daß die Erscheinung zur Untersuchung verschiedener Probleme anwendbar ist.

§ 2. Die Farbenanpassungen der Photochloride.

Die neuen Erscheinungen stehen in Beziehung zu den bekannten Farbenanpassungen der sogenannten Photochloride, über die zunächst einige Angaben gemacht werden sollen.

Es wurde zuerst von Ritter⁴⁾ beschrieben, daß die einzelnen Spektralgebiete verschieden auf Chlorsilber wirkten, welches vorher im Licht dunkel gefärbt war. W. Seebeck⁵⁾ machte dann 1810 die wichtige Entdeckung, daß die Farbe des angelaufenen Hornsilbers deutlich die Farbe des erregenden bunten Lichtes annimmt: Im roten Licht erhält es eine rote, im blauen eine bläuliche Nuance. Diese Erscheinung ist später sehr eingehend untersucht worden. Auf die Geschichte soll hier nicht eingegangen werden, es soll vielmehr nur das Resultat der gewissermaßen abschließenden Untersuchungen Wieners⁶⁾ und Reinders⁷⁾ hier mitgeteilt werden, daß die Farben der erregten Photochloride wirkliche Körperfarben und keine Interferenz- oder Schillerfarben sind, und daß die Photochloride als eine Adsorptionsverbindung von kolloidem Silber und Chlorsilber aufzufassen sind. Die Farbenanpassung ist nach den Anschauungen Wieners durch ein selektives Ausbleichprinzip auch chemisch

zu deuten. Danach verschwindet in einem Gemisch verschiedener lichtempfindlicher gefärbter Stoffe bei einfarbiger Beleuchtung nur derjenige, welcher gerade diese Farbe besonders absorbiert, die Absorption für dieses Spektralgebiet nimmt also ab, es wird verhältnismäßig stark durchgelassen und das Gemisch nimmt in weißem Licht die Erregungsfarbe an.

Die Feststellungen Reinders, daß wir in den farbempfindlichen Photochloriden Systeme vor uns haben, die lediglich aus Chlorsilber und Silber bestehen, lassen gar keinen Raum mehr für eine große Anzahl selektiv in verschiedenen Farben absorbierender gefärbter Verbindungen, die außerdem noch sehr merkwürdige Eigenschaften haben müßten; dann aber schließen die im Folgenden zu beschreibenden Beobachtungen mit fast vollkommener Sicherheit eine chemische Deutung der Farbenanpassung mit unserer üblichen Auffassung von chemischen Reaktionen⁸⁾ aus und verlangen eine physikalische.

Bis jetzt sind die Farbenänderungen der Photochloride einfach mit dem Auge untersucht worden. Eine spektrophotometrische Ergänzung war daher unbedingt erforderlich.

Als Material wurde in allen messenden Versuchen eine gewöhnliche photographische Chlorsilbergelatine-Emulsion, wie sie für die Aristoauskopierpapiere verwendet wird, auf Glasplatten gegossen. (Ann. IIB)⁹⁾. Es entstand so eine sehr durchscheinende Schicht, die mit weißem oder blauem Licht bis zur Blaurotfärbung belichtet wurde. („Anlaufen“.) Das von der Präparation noch in der Emulsion enthaltene überschüssige Silbernitrat und die organischen Säuren wurden dann durch längeres Wässern ausgewaschen, wobei die Färbung einen reinroten Ton annahm; die Platten wurden dann mit sehr intensivem Bogenlicht, das ein orangerotes, grünes oder blaues Farbfilter passiert hatte, eine gewisse Zeit bestrahlt (Ann. IIA), bis die betreffende Plattenstelle einigermaßen eine orangerote, grüne oder blaue Farbennuance angenommen hatte. Diese Farbenveränderung durch farbige Bestrahlung soll im Folgenden immer als „Erregung“ bezeichnet werden. Die Farbenanpassung geschieht für die einzelnen Farben verschieden schnell und zwar für Rotgelb am

⁸⁾ Die Mitwirkung von Elektronen soll in einer späteren Mitteilung diskutiert werden.

⁹⁾ Experimentelle Einzelheiten über die Versuche wurden zum Teil schon in den auf S. 115 zitierten Mitteilungen beschrieben. Es soll im folgenden an den betreffenden Stellen kurz auf die früheren Arbeiten hingewiesen werden. „Ann. IIB“ bedeutet z. B.: „Annalen der Physik 63, 681 (1920), Kap. IIB“.

⁴⁾ Vgl. Eder, *Gesch. d. Phot.* 1905, 96.

⁵⁾ Vgl. die Literatur: *Verh. d. Deutsch. physik. Ges.* 21, 479 (1919).

⁶⁾ O. Wiener, *Wied. Ann.* 55, 225 (1895).

⁷⁾ W. Reinders, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 77, 213, 356, 677 (1911).

schnellsten und für Blau am langsamsten. Die angelaufene Photochloridschicht wurde vor und nach der farbigen Erregung spektrophotometrisch untersucht.

In der oberen Hälfte der folgenden Tabelle sind die Extinktionen ($E = \log I_0/I$) einiger Schichten vor und nach ihrer Erregung mit rotgelbem, grünen und blauem Licht wiedergegeben (E_v und E_n), wie sie sich bei Messung mit dem Spektralphotometer von König-Martens für die Quecksilberlinien 579 $\mu\mu$ (Gelb), 546 $\mu\mu$ (Grün) und 436 $\mu\mu$ (Blau) ergaben. In der unteren Hälfte ist das Verhältnis der beiden Werte eingetragen.

Meßfarben	Erregungsfarben					
	Rotgelb		Grün		Blau	
	E_v	E_n	E_v	E_n	E_v	E_n
Gelb (579 $\mu\mu$)	1,652	1,482	1,328	1,461	1,276	1,650
Grün (546)	2,410	2,488	1,714	1,606	1,696	1,884
Blau (436)	2,516	2,974	1,500	1,604	1,568	1,482
	E_n/E_v		E_n/E_v		E_n/E_v	
Gelb	0,896		1,102		1,293	
Grün	1,033		0,936		1,112	
Blau	1,182		1,069		0,945	

Es geht aus den Messungen hervor, daß die Extinktion in allen Fällen in der Erregungsfarbe abgenommen hat, in den anderen erregungsfremden Farben hat sie dagegen zugenommen. Da in allen Fällen die Extinktion nicht vollständig verschwindet, ist eine richtige Wiedergabe der Farben nicht möglich. Die eigentliche Farbe der Schicht bleibt wie vor der Erregung rötlich. Nur durch Kontrastwirkung erscheinen die rot-, grün- oder blau-erregten Stellen der Schicht rötlicher, grünlicher und bläulicher als der Grund. (Ann.VIII, A.)

Prinzipiell ist aber die Farbenanpassung viel idealer als sie nach der im Anfang dieses Abschnitts erwähnten einfachen Ausbleichauffassung zu erwarten war, da nicht nur die Erregungsfarbe selbst leichter durchgelassen wird, sondern für die benachbarten erregungsfremden Farben der Durchgang erschwert wird. Man kann dies als eine Absorptionsverschiebung bezeichnen. (IV § 23; Ann. VA, VIII A.)

Eine chemische Deutung für die Farbenanpassung wird dadurch recht unwahrscheinlich, weil die angenommenen Farbstoffe beim Verschwinden nicht nur in ihrem eigenen Absorptionsgebiet schwächer absorbieren müßten, sondern die neu entstehenden Stoffe müßten

immer in den erregungsfremden Farben eine stärkere Absorption zeigen als die verschwundenen. Diese Bedingung, welche eine gesetzliche Beziehung zwischen dem Absorptionsspektrum eines verschwindenden und eines entstehenden Stoffes verlangt, und die noch niemals beobachtet wurde, müßte gleichartig für alle angenommenen Farbstoffe gelten.

Ein weiterer Stütze für die physikalische Deutung der Farben konnte durch den Nachweis geliefert werden, daß die Silbermenge in den erregten Stellen unverändert geblieben ist. (V, § 30.) Hierzu wurde eine mit rotem Licht erregte Stelle einer Photochloridplatte fixiert, wobei die Aufhellung erhalten blieb, und dann mit dem bekannten Quecksilberchlorid-Ammoniakverstärker das Silber in die schwarze Komplexverbindung übergeführt. Hierbei verschwand die aufgehellte Stelle vollkommen, sie unterschied sich in ihrer Färbung nicht mehr von den unerregten Stellen der Platte, d. h. die pro Flächeneinheit vorhandenen Silberteilchen hatten sich nicht vermindert. Es sind also bei der Erregung auch keine verschwunden, und eine chemische Reaktion hat nicht stattgefunden. Man kann daher sagen, daß die Farben der Photochloride und ihre Veränderung durch farbiges Licht rein physikalisch durch den Zustand des Silbers und seine Veränderung in dem kolloiden Chlorsilber-Silber-System verursacht wird.

§ 3. Ein neuer Effekt der Strahlung.

Wenn man die farbige Erregung der Photochloridschichten mit linear polarisiertem Licht ausführt, erhalten die vorher isotropen Schichten die Eigenschaften doppelbrechender Kristalle (I, § 2). Die Auslöschungsrichtungen der anisotropen Schichten liegen in den Schnitlinien der Schwingungsebenen des elektrischen und magnetischen Vektors der erregenden Strahlung mit der Schicht. Sie seien deshalb in der Folge als die e-Richtung und die m-Richtung bezeichnet (IV, § 19). Gleichzeitig erhält die Schicht dichroitische Eigenschaften. Dies erkennt man am einfachsten, wenn man die Platten mittelst eines Nikols gegen das Licht betrachtet. Man kann dann durch Drehen des Polarisators vor dem Auge zwei Richtungen einstellen, in denen die Schicht am hellsten und am dunkelsten erscheint. Diese Richtungen entsprechen der e- und m-Richtung. Man kann also nachträglich durch diese Betrachtungsart die Richtung der Polarisationssebene der er-

regenden Strahlung auffinden. Diese ist also photographisch festgehalten worden.

Die neue Erscheinung läßt sich sehr leicht mit den einfachsten Mitteln demonstrieren, so daß man sie sogar als photochemische oder kolloidchemische Praktikumsaufgabe verwenden kann. Hierzu ist es nur nötig, ein gewöhnliches photographisches Auskopierpapier (Celloidin-Aristo- oder Albuminpapier) im Tageslicht mittelstark anlaufen zu lassen. Man wäscht dann das Papier mehrmals mit Leitungswasser aus, bis es sich nicht mehr durch Chlorsilber trübt, läßt trocknen und exponiert im Sonnen- oder Bogenlicht in einem Kopierrahmen hinter einem Gelbfilter und einem Nikol'schen Prisma, das mit Kork und Wachs senkrecht auf der Glasplatte des Kopierrahmens befestigt ist. Nach

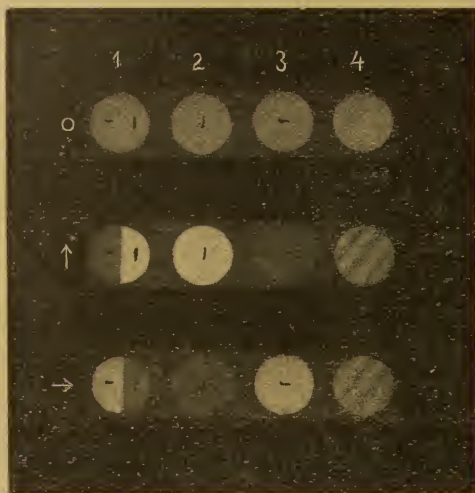


Fig. 1

einiger Zeit hat sich die bestrahlte Papierstelle in einem gelblichen Ton aufgehellt. Beim Betrachten der erregten Stelle in gedämpftem Licht mit einem langsam gedrehten Nikol'schen Prisma erkennt man den Dichroismus und kann leicht die Polarisationsebene des Erregungsnikols durch Aufsuchen der Polarisationsebene des Beobachtungsnikols aufsuchen, bei welcher die erregte Stelle am hellsten erscheint.

Auf den beschriebenen Glasplatten sind die Effekte bedeutender, weil an den weißen Papierflächen durch diffuse Reflexion das polarisierte Licht teilweise depolarisiert wird. Einige Beispiele für starke Effekte sind in der Fig. 1¹⁰⁾

wiedergegeben, welche auf folgende Weise entstanden ist (IV, § 19; Ann. II A). Es wurden auf einer Photochloridplatte nebeneinander vier Felder mit polarisiertem roten Licht erregt. Feld 2 mit senkrechter Schwingungsrichtung, Feld 3 mit horizontaler. In Feld 1 stieß ein senkrecht polarisiertes halbkreisförmiges Feld dicht an ein ebensolches horizontal polarisiertes an (Ann. II A) und in Feld 4 wurde in den Strahlengang ein Quarzkeil eingeschaltet (II, § 10). Die vier Felder wurden dreimal auf eine photographische Trockenplatte kopiert, und zwar in der obersten Reihe mit natürlichem, in der zweiten und dritten mit senkrecht und horizontal polarisiertem Licht. Während im ersten Fall alle Felder gleich erscheinen, ist bei der Photographie mit polarisiertem Licht der Dichroismus sehr deutlich. Im vierten Feld erscheinen die bekannten Interferenzstreifen, die ein Quarzkeil zwischen gekreuzten Nikols im Polarisationsmikroskop zeigt. Die hellen und dunklen Streifen haben in der zweiten und dritten Reihe ihre Plätze vertauscht.

Eine große Reihe von Einzelbeobachtungen ist in den zitierten Abhandlungen beschrieben. Sie erlauben schon jetzt einen allgemeinen Ueberblick über die Veränderungen der lichtempfindlichen Systeme durch die polarisierte Bestrahlung, trotzdem die Erscheinung noch nicht für quantitative Präzisionsversuche reif zu sein scheint (Ann. VII). Dies ist ohne weiteres klar, wenn man bedenkt, daß die Systeme, welche zur Untersuchung kommen, physikalisch sehr kompliziert sind, und daß ihre Vorgeschichte vor Einwirkung der polarisierten Strahlung so unübersichtlich ist, daß schon die Herstellung von mehreren Schichten mit genau reproduzierbaren Eigenschaften unmöglich ist. Es liegen in den Chlorsilber-Gelatine-Emulsionen, den Ausgangsstoffen für diese Versuche, kolloide Systeme vor, deren Eigenschaften sich mit der Zeit, mit der Temperatur, im flüssigen, gallertartigen und trockenen Zustand dauernd in einer Weise ändern, deren wissenschaftliche Erforschung noch im ersten Anfangsstadium steht. Es sei hier nur an die Fabrikation der photographischen Trockenplatten erinnert, welche auch heute noch als eine vollkommen empirische Technik zu bezeichnen ist, trotzdem ungeheuer viel wissenschaftliche Arbeit auf dieses Gebiet verwendet wurde.

Für unseren speziellen Fall kommt dann noch das Anlaufen hinzu, welches in einer Färbung der Schicht durch metallisches Silber besteht und welche alle zunächst noch unbe-

¹⁰⁾ Die Klischees für die Fig. 1 und Fig. 2 wurden von Herrn Prof. Goetz von der „Staatl. Akademie für graphische Künste und Buchgewerbe“ in Leipzig hergestellt, dem ich an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank ausspreche.

kannten Faktoren in sich schließt, deren Erforschung der eigentliche Zweck der Untersuchung ist, da ja gerade die Veränderung dieser Färbung durch die Nachbelichtung mit farbigem Licht studiert werden soll.

Man muß daher auf eine absolute Untersuchung der Erscheinungen, welche die Veränderungen in den lichtempfindlichen Systemen in Beziehung zu der absorbierten Strahlungsenergie setzt, zunächst noch verzichten, da derartige Messungen nur dann einen Wert haben, wenn man ihre Bedingungen jederzeit reproduzieren kann. Dagegen sind schon jetzt quantitative relative Beobachtungen in der Weise durchführbar, daß man die Veränderungen einer und derselben Stelle einer lichtempfindlichen Schicht bei verschiedenartigen Belichtungen und Nachbehandlungen studiert, oder möglichst die Veränderungen von zwei benachbarten Stellen vergleicht, welche annähernd dieselbe Vorgeschichte haben¹¹⁾.

§ 4. Der Dichroismus.

Die Versuche haben besonders interessante Ergebnisse gebracht, als die Wirkung der verschiedenen Erregungsfarben auf Photochloridschichten in den einzelnen Spektralgebieten untersucht wurde. Sie wurden in der Regel so ausgeführt, daß eine Stelle der lichtempfindlichen Schicht mit farbigem polarisiertem Licht erregt und die Veränderung ihrer Eigenschaften von Zeit zu Zeit gemessen wurde. Diese bestand vorwiegend darin, daß die Lichtabsorption sich in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors (der e-Richtung) anders änderte als in der m-Richtung, in der der magnetische Vektor schwingt. Das System wird also dichroitisch und aus der Messung der in der e- und m-Richtung durchgelassenen Lichtintensitäten konnte man diesen Photo-Dichroismus quantitativ bestimmen.

Die Ausführung der Messungen ist in der Arbeit in den Annalen der Physik (Ann. VI, A)

¹¹⁾ Zu solchen experimentellen Beschränkungen wird man leider häufig bei der Behandlung photochemischer und kolloidchemischer Probleme gezwungen und besonders ist dies der Fall, wenn beide vereinigt sind, wofür die ganzen photographischen Probleme und auch das hier interessierende Beispiele sind. Die Schlüsse aus den Versuchen bedürfen daher einer vorsichtigen Diskussion und können durch spätere Ergebnisse weitgehend modifiziert werden. Man befindet sich in der Photochemie und in der Kolloidchemie noch auf einem unsicheren Boden und die absolut quantitative Basis, auf der seit einigen Jahren die Atom- und Molekulartheorie aufbauen kann, ist noch ein unerfüllter Zukunftswunsch.

ausführlich beschrieben. Hier sei nur mitgeteilt, daß als quantitatives Maß für den Dichroismus der Ausdruck $\log I_e/I_m$ eingeführt wurde, in welchem I_e/I_m das Verhältnis der Lichtschwächungen bedeutet, wenn die Strahlen irgend einer Meß-Lichtquelle in der e- oder in der m-Richtung die polarisiert erregte Schicht durchsetzen. Ebenso wie die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Absorptionsmessungen in den drei Farben Gelb, Grün und Blau des Quecksilberbogens ausgeführt wurden, wurden in diesen Farben und auch im Rot dichrometrische Messungen gemacht und sie ergaben, daß analog zu den Absorptionsverschiebungen durch die farbige Belichtung auch dichroitische Verschiebungen existieren, wenn die Schicht mit polarisiertem Licht erregt war.

Der Aufhellung in der Erregungsfarbe im natürlichen Licht entspricht dann ein positiver Wert von $\log I_e/I_m$, also eine relativ größere Aufhellung in der e-Richtung, einer Absorptionsverstärkung in den erregungsfremden Farben ein negativer Dichroismus, der sich in einer stärkeren Absorption in der e-Richtung ausdrückt. Da im Anfang bei der Untersuchung immer nur positive Werte des Dichroismus beobachtet wurden, die, wie wir später sehen werden, unmittelbar mit der Erregungsfarbe verbunden sind, wurde er auch als der normale Effekt bezeichnet, der negative Dichroismus als der inverse Effekt (IV § 27, Ann. V, VI).

Qualitativ ist der Unterschied aus der Fig. 2 zu ersehen (Ann. V, B). Sie enthält einige Spektralaufnahmen des Quecksilberbogens, welche mit einem großen Spektrographen, dessen Spalt breit eingestellt war, gemacht worden sind. Da die Linien des Quecksilberbogens sehr weit auseinander stehen, erscheinen sie auch mit dem breiten Spalt noch getrennt. Vor dem Spalt wurde nun eine zur Hälfte horizontal und vertikal gelbrot erregte Plattenstelle mit horizontaler Trennungslinie befestigt (Nr. 1 in Fig. 1, Ann. II, A), und da ja ein Linienspektrum nichts anderes ist als eine Reihe nebeneinander liegender monochromatischer Spaltpilder, erscheinen in den Linien die Bilder des vor dem Spalt befindlichen Feldes in den Farben des Quecksilberbogens. Das oberste Spektrum wurde mit natürlichem Licht aufgenommen und zeigt die Absorptionsverschiebung von S. 117 in der Aufhellung im Gelb und Grün und der Dunklung vom Blau bis Ultraviolett. Die drei anderen Spektren wurden mit linear polarisiertem Licht unter Bedingungen photographiert, die in der

Figur verzeichnet sind. Man sieht deutlich den normalen Effekt im Gelb und Grün (das wegen der großen Lichtabsorption nicht sehr stark herausgekommen ist) und den inversen Effekt vom Blau bis Ultraviolett. Die Wirkung ist aber bei Hg 334 μ kaum mehr merklich, was damit im Zusammenhang steht, daß das Silber in diesem ultravioletten Gebiet ein Absorptionsminimum hat.

Die quantitativen dichrometrischen Messungen lassen nun die Verhältnisse sehr viel weitgehender übersehen, als diese qualitativen photographischen Darstellungen, vor allen Dingen,

Die Kurven bedeuten die Veränderungen des Dichroismus in den verschiedenen Meßfarben. Für diese Ergebnisse gelten selbstverständlich die Beschränkungen von S. 119 u. Anm. 11, ihr Verlauf ist aber für die verschiedenen Erregungs- und Meßfarben ein so typischer und wurde qualitativ in derselben Weise immer wieder gefunden, daß man berechtigt ist, aus ihnen einige allgemeine Schlüsse abzuleiten.

Am charakteristischsten sind die dichrometrischen Veränderungen bei Roterregung (Figuren 3, 4). Während der Dichroismus für Rot sofort steil positiv ansteigt, hat die Kurve

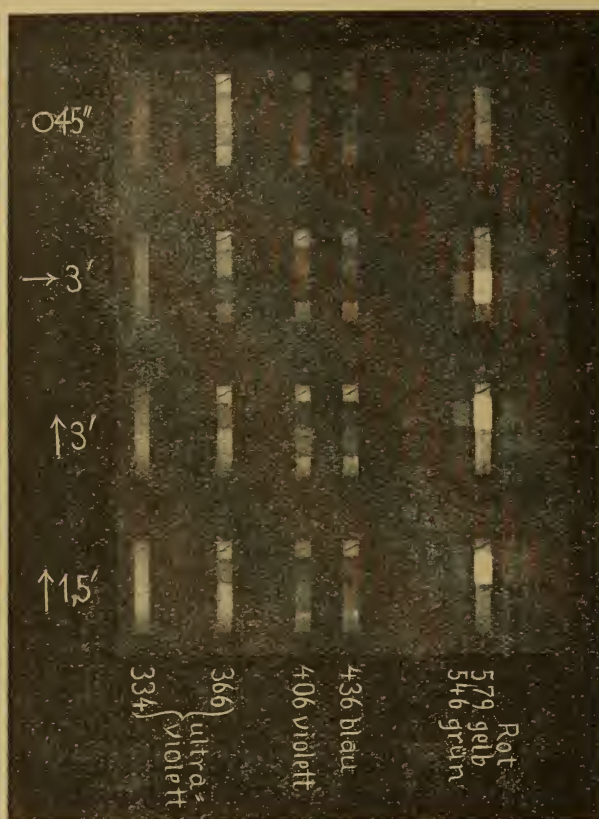


Fig. 2

weil sie noch so feine Unterschiede in den dichroitischen Eigenschaften der Schichten enthüllen, wie sie weder mit dem Auge und noch viel weniger mit der erheblich unempfindlicheren photographischen Platte erkannt werden konnten (Ann. VI, B).

Die Resultate sind in den Figuren 3—7 graphisch wiedergegeben (IV § 24; Ann. VII, A). Auf der Abszissenachse ist die Erregungsdauer in Minuten und auf der Ordinate der Dichroismus mit seinem richtigen Vorzeichen aufgetragen.

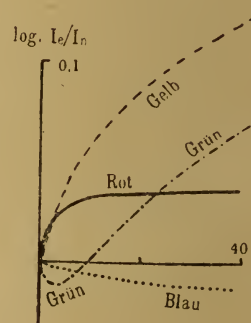


Fig. 3

für Gelb einen S-förmigen Anfang, für Grün und Blau ist der Dichroismus zuerst negativ oder invers. Bei zunehmender Erregungsdauer krümmt sich die Rotkurve der Abszissenachse zu und erreicht einen Sättigungszustand. Die Gelbkurve wird steiler und schneidet die Rotkurve, die Grünkurve durchläuft ein Minimum, geht dann zu positiven Werten über und schneidet die Rot- und Gelbkurve, die Blaukurve endlich bleibt dauernd negativ. Daß der S-förmige Anstieg der Gelbkurve auch auf einen zunächst

negativen Anfang hindeutet, geht aus Fig. 5 hervor, in der die Veränderungen bei ganz kurzen Belichtungen dargestellt sind.

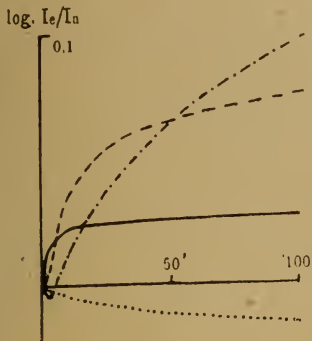


Fig. 4

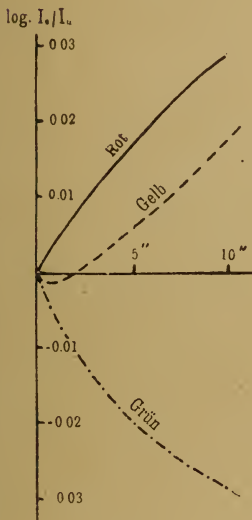


Fig. 5

Der Maßstab von Fig. 5 ist vergrößert, um die feineren Anfangswerte eintragen zu können und man sieht deutlich, wie in den ersten 2 Sekunden auch der Gelbdichroismus negativ ist.

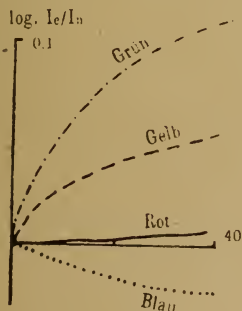


Fig. 6

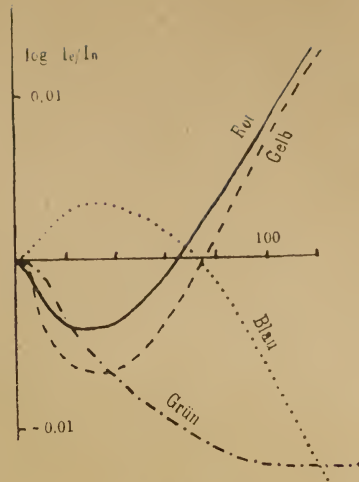


Fig. 7

Die dichroitischen Kurven für Grünerregung sind in Fig. 6 dargestellt. Auch hier ist der Anstieg für die Erregungsfarbe Grün am schärfsten, während er für die erregungsfremden Farben Gelb, Rot und Blau teils S-förmig, teils ausgesprochen negativ einsetzt. Die Blauerregung endlich, welche in Fig. 7 dargestellt ist, zeigt im Beginn einen positiven Anstieg für Blau und negative Werte für alle anderen Meßfarben. Bei länger dauernder Bestrahlung wechseln aber alle Kurven ihre Richtung: Blau wird negativ, Rot und Gelb positiv, und Grün beginnt sich nach der positiven Seite zu krümmen.

Das allgemeine Ergebnis aller dichrome-trischen Messungen an den mit einfarbigem polarisiertem Licht erregten Photochloridgelatine-schichten ist folgendes:

Im Beginn der Erregung wird die Schicht für die Erregungsfarbe positiv dichroitisch, in allen erregungsfremden Farben dagegen ist der Effekt entweder ausgesprochen invers oder der Anstieg der Kurven deutet auf eine anfängliche Negativierung hin. Im Verlauf einer länger dauernden Erregung wechselt der Dichroismus sein Vorzeichen. Dies ist besonders ausgesprochen bei Roterregung für die erregungsfremden Farben. (Ann. VIII.)

Wenn die polarisiert erregten Schichten einer chemischen Verstärkung mit Quecksilberchlorid und Ammoniak unterworfen wurden, wie die natürlich erregten am Schluß des § 2, verschwindet der Dichroismus und jede gerichtete Wirkung vollständig. Dieses Resultat führt zu denselben Schlußfolgerungen wie früher, daß bei der Erregung die Silbermenge unver-

ändert geblieben ist, daß also keine eigentliche chemische Reaktion stattgefunden hat. (V. § 30.)

§ 5. Die Doppelbrechung.

Es wurde schon in den einleitenden Worten des § 3 mitgeteilt, daß mit dem Dichroismus eine Doppelbrechung der Schicht Hand in Hand geht. Dies folgt ohne weiteres aus der engen Beziehung zwischen Absorption und Brechungsexponent. Die Schichten erhalten also die Eigenschaften doppelbrechender Kristalle. Wir haben allerdings hier sehr komplizierte optische Systeme vor uns, wenn wir uns erinnern, daß eine gespannte Gelatineschicht schon von vornherein optisch einachsigt ist und daß ihre optische Achse in der Richtung der Schichtnormale liegt. Wenn jetzt durch die linear polarisierte Erregung eine neue bevorzugte Richtung

würde dies sagen, daß der außerordentliche Strahl in der e-Richtung schwingt und der ordentliche in der m-Richtung. Da die Verhältnisse in den trockenen Schichten ganz analog sind, wie in den gallertartigen spannungsfreien, wenn das Licht die Schicht senkrecht durchsetzt, gilt für diese dasselbe.

Da jetzt die Lage der optischen Achse in der Schicht bekannt ist, kann man auch den Charakter der Doppelbrechung in den photoanisotropen Systemen bestimmen. In der Kristalloptik bezeichnet man einen Kristall als positiv, wenn der Brechungsexponent des außerordentlichen in der optischen Achse schwingenden Strahles größer ist, als der des ordentlichen, und im umgekehrten Fall als negativ. Man bestimmt den Charakter und den Grad der Doppelbrechung mittelst eines Kompensators.

Das gelingt auch bei unseren Schichten und die Ergebnisse bei zunehmender Erregungsdauer sind in den rechten Hälften der Figuren 8 und 9 graphisch eingetragen, während die linken die gleichzeitig aufgenommenen dichrometrischen Kurven enthalten. (IV, § 25, Ann. VII B.)

Bei Roterregung ist die Rotkurve dauernd negativ und die Blaukurve dauernd positiv. Die Gelb- und Grüneurve steigen im Anfang nach positiven Werten an. Gelb erreicht schon ziemlich bald ein Maximum und sinkt dann zu niedrigeren positiven Werten herab. Bei sehr langen Erregungen wendet sich auch Grün um, und Gelb und Grün können sogar negativ werden. Durch Vergleich mit der an derselben

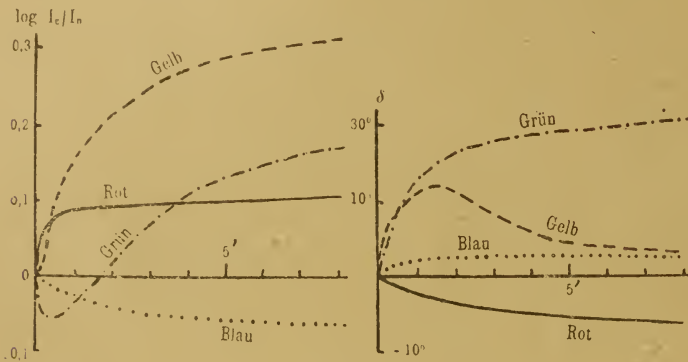


Fig. 8

in der Schichtebene hinzukommt, resultieren optisch zweiachsige Gebilde, die ziemlich schwierig zu analysieren sein werden. (Ann. IV, B.) Um diese Verhältnisse aufzuklären, müßte der Effekt senkrecht zur Strahlenrichtung bei der Erregung beobachtet werden. (IV, § 20, Ann. IV.) Es konnte nun bei der Untersuchung dieses Transversaleffektes von der Tatsache Gebrauch gemacht werden, daß der Effekt auch in feuchten gequollenen Gelatinesystemen bei polarisierter Bestrahlung auftritt (I, § 3). Diese lassen sich bei vorsichtigem Arbeiten praktisch spannungsfrei und isotrop herstellen, und so wurde festgestellt, daß in diesem Fall optisch einachsige Gebilde resultieren, deren optische Achse in der Richtung des elektrischen Vektors der erregenden Strahlung liegt.

Nach den Regeln der Kristallphysik schwingt in einem doppelbrechenden einachsigen Kristall der außerordentliche Strahl in der Richtung der optischen Achse, und der ordentliche senkrecht zu dieser Richtung. In unserem Fall

würde dies sagen, daß der außerordentliche Strahl in der e-Richtung schwingt und der ordentliche in der m-Richtung. Da die Verhältnisse in den trockenen Schichten ganz analog sind, wie in den gallertartigen spannungsfreien, wenn das Licht die Schicht senkrecht durchsetzt, gilt für diese dasselbe.

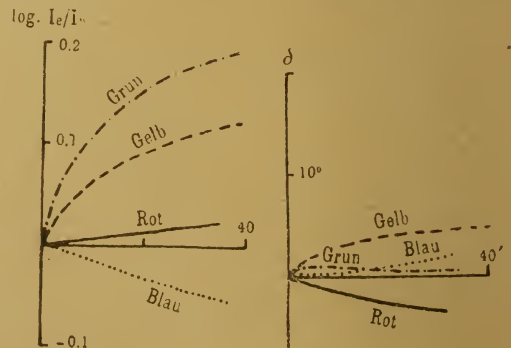


Fig. 9

Schicht aufgenommenen dichrometrischen Kurvenschaar sieht man aber, daß die Vorzeichen und die Lage der Maxima und Minima bei beiden Erscheinungen in keiner einfachen Be-

ziehung stehen. Nur für Rot und Blau sind immer die Vorzeichen des Dichroismus und der Doppelbrechung entgegengesetzt. Für diese beiden Farben gilt also die Babinet'sche Regel, welche aussagt, daß der stärker gebrochene Strahl in einem doppelbrechenden System auch der stärker adsorbierte ist. Für die beiden anderen Farben sind die Beziehungen scheinbar ganz regellos.

Bei Grünerregung, für welche der Dichroismus und die Doppelbrechung in der Figur 9 zusammengestellt sind, sind die Veränderungen sehr viel schwächer und daher noch nicht vollständig zu übersehen, bei Blauerregung endlich konnten überhaupt keine merklichen Doppelbrechungen gemessen werden.

§ 6. Die Empfindlichkeitsspektren.

Die Abschwächung der Effekte mit abnehmender Wellenlänge sind für die Doppelbrechung und den Dichroismus sehr charakteristisch. Die quantitative Untersuchung der Abnahme der gerichteten Wirkungen mit der Frequenz der Strahlung, also die Ermittlung ihres Empfindlichkeitsspektrums ist noch nicht abgeschlossen. Qualitativ läßt sich aber schon jetzt mit Sicherheit sagen, daß das Empfindlichkeitsspektrum nicht parallel mit dem Absorptionsspektrum verläuft. Ueber den Verlauf der Absorption in einigen Schichten gibt die Tabelle auf S.117 Auskunft. Die Extinktion (E_v) ist im Grün und Blau ungefähr gleich stark und sie nimmt über Gelb nach Rot sehr schnell ab, so daß die Farbe der Schichten immer eine rote ist.

Selbst hinter einem dunkelroten Glasfilter bilden sich bei polarisierter Erregung sehr schnell dichroitische Effekte aus. Dieses rote Licht wird aber von den Schichten nur sehr wenig adsorbiert. Im Grün, wo die Absorption sehr stark ist, ist der Effekt geringer als im langwelligen Gebiet, und endlich im Blau ist er nur mit den empfindlichsten Methoden festzustellen. Hand in Hand mit diesen dichroitischen Wirkungen im polarisierten Licht gehen die Aufhellungen und Absorptionsverschiebungen im natürlichen Licht, auf die schon im § 2 hingewiesen wurde.

Ein scharfer Vergleich der Wirkungen in den verschiedenen Spektralfarben ist sehr schwierig, da die Erscheinung ja in allen Fällen qualitativ verschieden verläuft. Doch kann man schon jetzt sagen, daß die gerichteten Effekte besonders an der langwelligen Seite der Absorptionsbande besonders ausgesprochen sind

und auch in den Spektralgebieten noch sehr merklich sind, wo die Absorption selbst nur gering ist. Die Verhältnisse lassen sich am einfachsten an Hand der Fig. 10 übersehen, in welcher die ausgezogene Kurve der Extinktion einer Photochloridschicht entspricht und die gestrichelte einer geschätzten Empfindlichkeit der gerichteten Effekte (V, § 33).

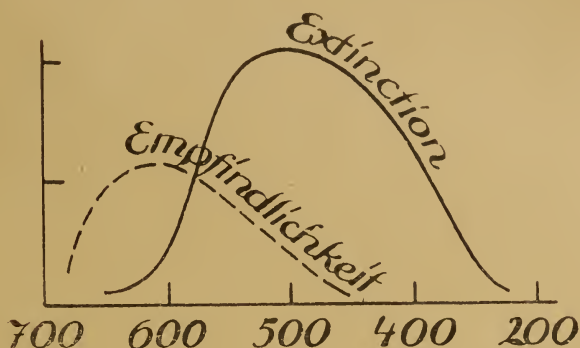


Fig. 10

§ 7. Der neue Effekt in Farbstoffschichten.

In den vorigen Abschnitten wurden die Versuche beschrieben, welche zur Erforschung der Farbenanpassungen und des gerichteten Effektes der polarisierten Strahlung an Photochlorid-Gelatineschichten ausgeführt wurden. Es konnte aber auch festgestellt werden, daß die neuen Erscheinungen nicht nur auf diese Systeme beschränkt sind, sondern daß sie auch in ganz anderen Schichten auftreten (I, § 6; II, § 12).

Am empfindlichsten erwiesen sich nach den bisherigen Versuchen die lichtempfindlichen Cyaninfarbstoffe in Kollodiumschichten. Wenn man eine trockene Cyanin-Kollodiumschicht auf Glas mit linear polarisiertem weißen oder farbigen Licht erregt, bleicht der Farbstoff aus und die erregte Stelle erscheint bei Betrachtung mit einem Nikol'schen Prisma schwach dichroitisch; die ausgebleichte Stelle erscheint heller, wenn die Polarisations Ebenen des Erregungs- und Betrachtungs nikols parallel sind, als wenn sie gekreuzt sind. Es entspricht dies in der früheren Bezeichnungsweise einem normalen Effekt oder einem positiven Dichroismus.

Die dichroitischen Veränderungen sind viel geringer als bei den Photochloriden, aber wie bei diesen gehen auch bei den Farbstoff-Kollodiumschichten deutliche Doppelbrechungen mit ihnen Hand in Hand. Diese lassen sich qualitativ leicht zwischen gekreuzten Nikols in einem Polarisationsmikroskop feststellen, wenn

man möglichst helles Licht zur Beleuchtung verwendet. In der Diagonallage der erregten Stelle auf dem Objektisch des Mikroskops, d. h. wenn die e- und m-Richtung die Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nikols halbieren, beobachtet man sehr auffallende Farbererscheinungen (II, § 12), welche je nach der Erregungsart verschieden sind. Sie treten übrigens unter diesen Bedingungen auch bei den Photochloriden auf (Ann. II, C) und sind durch die optische Aktivität des Kolloidiums und der Gelatine verursacht (Ann. VIII, C). Diese anomalen Farbeffekte sind ein sehr empfindliches qualitatives Erkennungsmittel für den neuen Effekt.

In den Farbstoffsystemen sind die Effekte viel vergänglicher als in den Photochloridgelatineschichten. Sie nehmen schon nach wenigen Tagen an Stärke merklich ab, während die dichroitischen Effekte in den Photochloridgelatineschichten noch nach Jahren sehr deutlich sind. Sie sind vor allen Dingen sehr abhängig von dem Zustand des Systems. So treten die dichroitischen Veränderungen überhaupt nicht auf, wenn die Kolloidumschichten nicht vollkommen trocken sind und verschwinden beim nachträglichen Anfeuchten. Daher ist auch die Beobachtung eines Transversaleffektes zur Feststellung der Lage der optischen Achse des photo-anisotropen Systems nicht in den feuchten spannungsfreien Medien möglich wie in der Photochlorid-Gelatinegallerte. Aber durch streifende Erregung konnte gefunden werden, daß auch in den Farbstoffschichten die optische Achse in der Richtung des elektrischen Vektors der Erregungsstrahlung liegt. Auch hier schwingt also der außerordentliche Strahl in der e-Richtung und der ordentliche in der m-Richtung.

Es ist von Interesse, daß das Cyanin in Gelatineschichten den Effekt nicht merklich zeigt, dagegen wurde er bei allen den wichtigen photographischen Sensibilisierungsfarbstoffen: Pinachrom, Pinazyanol, Pinaverdol,

Orthochrom, Homokoll und Aethylrot in Kolloidumschichten beobachtet. Von anderen Farbstoffgruppen zeigen ihn die substituierten Fluoreszeine, Fuchsin, Malachitgrün, Methylviolett und Methylenblau mehr oder weniger deutlich.

Die systematische Untersuchung weiterer Körperklassen in verschiedenen Medien auf das Auftreten des neuen Effektes bei polarisierter Erregung befindet sich erst in den ersten Stadien. Dasselbe gilt auch für die quantitative Messung der zum Teil sehr merkwürdigen Erscheinungen. Die Verhältnisse sind hier erheblich verwickelter als bei den Photochloriden, weil neben den gerichteten Effekten ein wirklicher chemischer Vorgang, die Ausbleichung, einhergeht. Doch lassen schon die ersten Ergebnisse der quantitativen Untersuchung erkennen, daß sie einen Einblick in den Mechanismus photochemischer Vorgänge erlauben. Sie sollen an anderer Stelle im Zusammenhang mitgeteilt werden. Dort sollen auch einige schwache Farbenanpassungen beschrieben werden, welche an den Farbstoffsystemen bei Erregung mit farbigem natürlichen und polarisiertem Licht beobachtet wurden und für welche vor langer Zeit schon Garbasso¹²⁾ Andeutungen aufgefunden hat (Ann. IX).

An dieser Stelle interessieren die beschriebenen Veränderungen der Farbstoffschichten durch linear polarisiertes Licht vorwiegend wegen ihrer Analogie mit den eingehender studierten Photochlorid-Systemen. Auch in diesen Fällen haben wir typisch kolloide gefärbte Systeme vor uns und die schon bei qualitativer Beobachtung erkannte große Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse spricht für einen sehr engen Zusammenhang zwischen dem Zustand des dispersen Systems und den Veränderungen der Farben im Licht.

¹²⁾ Garbasso, Nuov. Cim. [4] 8, 263 (1898).

Koagulation und Dissolution von Bromsilbersolen durch Ammoniak.

Von Rudolf Auerbach (Probstdeuben b. Leipzig).

(Eingegangen am 26. November 1920.)

Läßt man mit der dispersen Phase einer kolloiden Lösung eine chemische Reaktion derart vor sich gehen, daß das entstandene Produkt molekular gelöst ist, so kann das zugesetzte Reagens nicht nur im Sinne kolloid → molekular, sondern auch entgegengesetzt durch seine ko-

agulierende Wirkung reagieren. Das zeitliche Gesamtergebn ist also bei gegebener Konzentration durch die Gegenwirkung von chemischer Auflösungs- und Koagulations-Geschwindigkeit bedingt. Praktisch überwiegt meist einer der beiden Vorgänge und überdeckt dadurch den

anderen¹⁾. So tritt bei den meisten Reaktionen fast momentan „Dissolution“ ein, falls die äquivalente Menge des dissolvierenden Reagens zugesetzt wird. Es sind jedoch auch solche Fälle bekannt, bei denen zuerst Koagulation eintritt, z. B. bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Silberhydrosol.

Im folgenden sind die Resultate von Versuchen an Bromsilberhydrosolen beschrieben, in denen durch Zusatz von Ammoniak teils Koagulation, teils Dissolution eintritt, je nach Alter des Soles und Konzentration des Ammoniakzusatzes.

Der quantitative Verlauf wurde folgendermaßen festgestellt: Es wurde das AgBr-Sol mit Ammoniak verschiedener Konzentration versetzt und nach $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4 und 5 Minuten die Trübungsstärke gemessen.

Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren: 10 ccm der Versuchsflüssigkeit wurde in einem Reagenzglas mit 10 ccm Ammoniak gemischt und gegen einen schwarzen (Samt-) Hintergrund beobachtet. Man sieht dann das Sol in einem schwach bläulichen Grau. Man kann nun grundsätzlich durch Vergleich der in dieser Weise reflektierten Lichtmenge mit der einer gleichbeleuchteten Grauleiter²⁾ der Wilh. Ostwald'schen Farbnormen die Trübungsstärke bestimmen. Um auch die geringe Farbigkeit des Soles, hervorgerufen durch Opaleszenz, zu berücksichtigen, wurde beides durch ein schwaches Blaufilter beobachtet. Durch Verschieben der Grauleiter wurde auf Gleichheit eingestellt. Die im folgenden angegebenen Trübungsstärken entsprechen also den Nummern (Proz. Weiß) der 23stufigen Grauleiter bzw. Schätzungen dazwischen. Die Genauigkeit der auf diese Weise erhaltenen Zahlen ist natürlich keine allzugroße, immerhin auf etwa zwei Einheiten des Weißgehaltes genau.

Es wurden so Sole verschiedener Konzentration und Anfangstrübung gemessen. Der allgemeine Charakter der Trübungsänderung war immer derselbe. Da jedoch die Trübung sich mit Mischungs- und Rührgeschwindigkeit, Art der Herstellung des Soles usw. etwas ändert, teile ich nur ein Zahlenbeispiel (Tabelle I) und dessen graphische Darstellung mit (Fig. 1).

Das Sol ist hergestellt durch Mischen von etwa 900 ccm Wasser mit 60 ccm 0,2 n KBr- und 40 ccm 0,2 n AgNO₃-Lösung (diese Reihen-

folge!) und ev. Auffüllen auf 1000 ccm. In den jeweils angewandten 10 ccm Sol sind also 0,08 Millimol AgBr enthalten. Die in der Tabelle I angegebenen NH₃-Konzentrationen sind die in den zugefügten 10 ccm Lösung enthaltenen Millimole NH₃. — Die Trübungswerte sind das Mittel aus zwei Meßreihen unter gleichen Bedingungen.

Tabelle I.

NH ₃ - Konzentration	Zeit						
	1 4'	1 2'	1'	2'	3'	4'	5'
0,0	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
0,16	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
0,5	<20	20	21	21	>20	>20	20
1,0	20	21,3	22,5	22,5	22	22	<22
2,5	25	27,5	>27,5	26	26	26	<26
5,0	27,5	30	31,3	>30	29	28	27,5
7,5	27,5	>25	25	<25	23,8	22,5	22,5
10,0	>25	23	22,5	21	21	>20	20
12,5	24	22,5	22,5	21	>20	20	20
15,0	22,5	21	>20	20	19	18	18
17,5	21	>20	20	<20	17,5	16,3	>15
20,0	20	19	<19	18	16	15	14
25,0	17	16	15	13,8	12	11	10
30,0	12,5	11	10	9	8,5	8	8
35,0	8	6	5	5	4	4	3
37,5	4	3	2,5	2	2	2	2
40,0	0	0	0	0	0	0	0

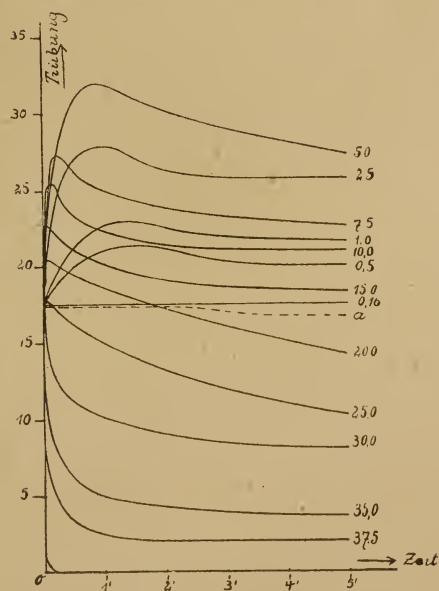


Fig. 1

In diesen Kurven bedeutet also die Zunahme der Trübung Koagulation und die Abnahme Dissolution. Bekanntlich nimmt zwar beim Uebergang in das grobdisperse Gebiet die Trübung

¹⁾ Wo. Ostwald u. P. Wolski, Praktikum der Kolloidchemie, Versuch 168.

²⁾ Zu erhalten vom Verlag Unesma, Leipzig, Kantstraße 17.



Fig. 2

wieder ab; es ist aber bei den vorliegenden Versuchen nicht anzunehmen, daß dieses Gebiet schon erreicht worden wäre, zumal irgend eine Sedimentation niemals in diesem Zeitraume beobachtet werden konnte. Im einzelnen zeigt sich nun folgendes:

Bei Zusatz der gerade äquivalenten Menge Ammoniak — im Beispiel = 0,16 Millimol, d. h. gemäß dem Reaktionsschema



auf 1 Mol Bromsilber 2 Mole Ammoniak — ändert sich die Trübungsstärke innerhalb der Versuchszeit gar nicht; es tritt weder Koagulation noch Dissolution ein, die Ammoniak-Konzentration ist für beide Vorgänge zu gering. Erst bei höheren Ammoniak-Konzentrationen werden beiderlei Vorgänge bemerkbar. Theoretisch ergibt sich dabei, daß die Trübungskurven zunächst ein Maximum durchlaufen müssen, dessen Lage durch das Verhältnis von Koagulations- und Dissolutionsgeschwindigkeit bestimmt wird, natürlich unter der für die Versuche gemachten Voraussetzung, daß die Koagulationsgeschwindigkeit größer ist als die Dissolutionsgeschwindigkeit. Es zeigt sich nun, daß beim Zunehmen der Ammoniakkonzentration das Trübungsmaximum stetig erstens früher eintritt und zweitens zunächst immer höhere Werte erreicht. Bei noch höheren Konzentrationen bleibt zwar die Verschiebung der Maxima auf immer kürzere Zeiten erhalten, dagegen nimmt der absolute Wert des Trübungsmaximums wieder

ab, die Anfangsteile der Kurven überschneiden sich, bis man schließlich Konzentrationen erreicht, bei denen überhaupt kein Trübungsmaximum mehr zu beobachten ist: Die Dissolution hat das Uebergewicht erlangt. Die Trübungskurven verlaufen von nun an unterhalb der ursprünglichen Soltrübung, wie sie durch die gerade Linie 0,16 in Fig. 1 dargestellt wird. Bei sehr hohen Ammoniakkonzentrationen findet schon in der ersten halben Minute ein ganz rapider Abstieg der Kurven statt. Nach kurzer Zeit verlaufen dann die Trübungskurven praktisch horizontal, d. h. es bleibt noch eine kleine, bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen verschiedene Menge Bromsilber nicht dissolviert, über deren Schicksal erst nach erheblich längeren Versuchszeiten entschieden werden könnte.

Von besonderem Interesse ist noch die in Fig. 1 gestrichelt gezeichnete, zu einer anderen Versuchsreihe gehörige Trübungskurve a. Sie darf nicht mit der bei viel geringerer Zusatzmenge entstandenen Kurve 0,16 verwechselt werden, vielmehr stellt sie einen Versuch dar, in dem sowohl Koagulation als auch Dissolution stattgefunden haben, in dem aber die Wirkungen beider Vorgänge anfangs praktisch im Gleichgewicht waren.

Fig. 2 endlich stellt den schematischen Verlauf der Trübungsmaxima obiger Versuchsreihe dar.

Zusammenfassung: Es wird an dem Beispiel Bromsilberhydrosol + Ammoniak durch Trübungsmessung ein Fall analysiert, in dem an demselben System Koagulation und Dissolution in ihrer Wechselwirkung zu beobachten sind.

Es ergibt sich, daß bei mittleren, aber überäquivalenten Ammoniak-Konzentrationen die Koagulationsgeschwindigkeit anfangs überwiegt (Maximum in der Trübungskurve), bei höheren die Dissolutionsgeschwindigkeit.

Für freundlichen Rat danke ich Prof. Wo. Ostwald und Dr. P. Wolski.

Leipzig, November 1920.

Physik.-chem. Institut der Universität.

Elastischer Schwefel.

Von Thomas Iredale [Sydney]¹⁾.

(Eingegangen am 5. November 1920.)

Von P. P. v. Weimarn wurde eine elastische Modifikation des Schwefels beschrieben²⁾, die

er beim Eingießen eines dünnen Strahles von geschmolzenem Schwefel in flüssige Luft erhielt.

Der Verfasser dieser Zeilen richtete nun sein Augenmerk auf eine besondere Form des Schwefels, die man durch Einwirkung von konzen-

¹⁾ Uebersetzt von J. Matula (Wien).

²⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 250 (1910).

trierter Salpetersäure auf Natriumthiosulfat erhält, — eine Reaktion, die, soweit aus der Literatur ersichtlich ist, noch nicht eingehender untersucht wurde. Das erhaltene Produkt ähnelt sehr dem von v. Weimarn erhaltenen Material, und die vorliegende Mitteilung gibt einen kurzen Bericht über die Darstellung und über einige Eigenschaften dieser elastischen Modifikation des Schwefels.

Zu diesem Zwecke werden am besten ca. 150 g fein pulverisierten Natriumthiosulfats in einer Abdampfschale mit 70 g konzentrierter Salpetersäure behandelt. Die Reaktion läuft in wenigen Sekunden unter Entwicklung mächtiger Dämpfe von Stickoxyden und Schwefeldioxyd ab. Nach Beendigung der Reaktion wird Wasser zugesetzt und der elastische Schwefel entfernt und mit heißem Wasser gewaschen. Die auf diese Weise erhaltene Masse ist etwas ungleichförmig und es ist nicht leicht, die Bedingungen zu finden, unter denen der Schwefel in gleichförmigerer Form erhalten wird. Aus diesem Grunde ist es unmöglich, die elastischen Eigenschaften exakt zu bestimmen; immerhin wurde festgestellt, daß dünne Fäden des Ma-

terials um das Vierfache ausgedehnt werden können und danach wieder in ihre ursprüngliche Form zurückkehren.

Der Schwefel ist von gelber Farbe und durchscheinend. Nach Abkühlung auf 0° C verliert er seine Durchsichtigkeit und wird auch etwas brüchig. Seine ursprünglichen, elastischen Eigenschaften können nach Behandlung mit heißem Wasser wieder hergestellt werden. Nach 24 Stunden verschwinden die elastischen Eigenschaften vollständig und der Schwefel geht in die stabilere, kristalline Form über.

Es ist klar, daß wir in der oben beschriebenen Reaktion einen Fall von Abscheidung von Schwefel aus einer sehr konzentrierten Lösung haben, in welcher dieser weniger löslich ist als in reinem Wasser. Es sind daher, gemäß dem v. Weimarn'schen Gesetze, die für die Bildung der Gelform günstigen Bedingungen gegeben; der elastische Schwefel kann daher als Gelform des kolloiden Schwefels betrachtet werden.

*Chemisches Laboratorium der Universität
in Sydney.*

Die Adsorption des Formaldehydes durch Tierkohle.

Von W. Moeller (Hamburg).

(Eingegangen am 3. Dezember 1920.)

Ueber das Verhalten der Tierkohle gegenüber Formaldehydlösungen findet man in der Literatur¹⁾ die Angabe, daß Formaldehydlösung auf Tierkohle nicht einwirken soll. Stiasny fand, daß eine Formaldehydlösung nach dem Schütteln mit Tierkohle denselben Formaldehydgehalt zeigte, wie vorher. Auf Grund von früheren Experimenten²⁾ mit Tierkohle und Formaldehyd unter Zusatz geringer Mengen Gelatine als Katalysatoren stellte ich aber fest, daß Formaldehyd in starkem Maße schon nach kurzer Zeit von Tierkohle aufgenommen wurde. Dabei war es aber immer noch zweifelhaft, ob nicht die geringen Mengen Gelatine das Formaldehyd in irgend einer Form binden und diese Verbindung ihrerseits von der Tierkohle adsorbiert wurde.

Es erschien mir daher notwendig, auch das Verhalten des Formaldehydes gegenüber Tierkohle, für sich allein verwendet, zu untersuchen, denn es war ja nicht ausgeschlossen, daß bei

den früheren Feststellungen ein Irrtum in der Beobachtung vorlag. Außerdem war es ja möglich, daß der Zeitfaktor bei früheren Adsorptionsversuchen nicht in genügendem Maße berücksichtigt wurde. Es lag die Vermutung nahe, daß die Einstellung des sogenannten Adsorptionsgleichgewichtes nur sehr langsam und erst nach Eintritt der Katalyse und Bildung der Polymeren des Formaldehydes vor sich geht und daher mehrere Tage für die Beendigung des Vorganges nötig waren. Zu diesem Zweck wurden Versuche unter Ausdehnung auf längere Zeiträume unternommen, deren Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit zur Kenntnis gebracht werden.

Experimenteller Teil.

Als Adsorbens gelangte reinste Blutkohle³⁾ zur Verwendung und zwar wurde jedesmal eine Menge von 4,5 g angewandt. Auf diese gleiche Menge wurden Formaldehydlösungen in drei verschiedene Konzentrationen, deren Stärke in Volumprozenten nach zwei verschiedenen

¹⁾ Collegium, Org. d. Int. Ver. d. Leder-Ind. Chem. (Frankfurt 1908), 160.

²⁾ Loc. cit. 320 (1918).

³⁾ „Carbo sanguinis“ d. Firma E. de Haën, Seelze.

volumetrischen Methoden⁴⁾ bestimmt wurde, einwirken gelassen. Die Formaldehydlösung in den verschiedenen Konzentrationen wurde außerdem in zweierlei Weise hergestellt und zwar einmal ohne den in jeder Lösung des Handels befindlichen Säuregehalt zu neutralisieren und einmal unter Neutralisation des Säuregehaltes. Das ist von wesentlicher Bedeutung sowohl für die theoretische Betrachtung des Vorganges, als auch für die erzielten Resultate und zwar nach verschiedenen Richtungen hin. Darauf komme ich im theoretischen Teil näher zurück.

Nach drei verschiedenen Zeitintervallen von 3, 5 und 8 Tagen wurde die Formaldehydlösung von der Tierkohle durch Faltenfilter abfiltriert und in den Filtraten wiederum auf volumetrischem Wege die zurückgebliebene Menge Formaldehyd bestimmt. Bei den vorliegenden Versuchen wurde außerdem abweichend von den sonst üblichen Adsorptionsversuchen, mit einem sehr großen Volum von 1000 ccm der Formaldehydlösung von verschiedener Stärke gearbeitet. Ich ging dabei von der Ansicht aus, daß auch das Volum, wie bei vielen anderen Adsorptionsvorgängen, und nicht nur allein die Konzentration der Lösung eine ausschlaggebende Rolle für den Eintritt und den Umfang der Adsorption spielt. Beide Voraussetzungen bestätigen sich in hervorragendem Maße, wie aus der Tabelle I hervorgeht. Betrachtet man die mit dem nicht neutralisierten Formaldehyd erhaltenen Adsorptionsziffern, die einmal in Prozenten auf angewandte Menge Formaldehyd und das andere Mal auf angewandte Menge Kohle berechnet wurden, so zeigt sich, daß eine stetige Zunahme der Adsorption innerhalb der verschiedenen Zeiträume erfolgt und zwar durchweg in allen Konzentrationen. Ein Stillstand bzw. ein Gleichgewicht liegt anscheinend lediglich in der verdünnten Lösung vor. In den konzentrierten Lösungen nimmt die adsorbierte Menge stetig zu und auch nach 8 Tagen ist noch kein Stillstand zu verzeichnen. Ganz anders, sowohl innerhalb der verschiedenen Zeiten, als auch mit Bezug auf die aufgenommenen Mengen, verhält sich die neutralisierte Formaldehydlösung gegenüber der Tierkohle. Das Gleichgewicht liegt praktisch in allen drei Konzentrationen

schon nach dreitägiger Einwirkungsdauer vor und stellt sich wahrscheinlich schon sehr schnell innerhalb weniger Stunden ein. In der stärksten Konzentration erreichen die aufgenommenen Formaldehydmengen nicht ganz diejenige der Ziffer bei der nicht neutralisierten Formaldehydlösung. Nach 5 Tagen ist sogar ein kleiner Rückgang innerhalb der höheren Konzentration zu verzeichnen, während bei der niedrigen Konzentration im Gegensatz zu dem Ergebnis nach dreitägiger Einwirkung, wo gar keine Adsorption eintrat, eine geringe Aufnahme zu verzeichnen war. Nach achttägiger Einwirkung liegt aber bei der niedrigen und ganz hohen Konzentration genau dasselbe Ergebnis vor, wie nach dreitägiger Einwirkung. Nur die mittlere Konzentration zeigte eine bedeutende Erhöhung der aufgenommenen Formaldehydmenge. Diese Schwankungen bzw. die Konstanz der aufgenommenen Mengen innerhalb der verschiedenen Zeitintervalle und Konzentrationen läßt zweifellos auf chemische Umwandlungen in der Lösung infolge der vorgenommenen Neutralisation schließen, da die sämtlichen Ziffern im fundamentalen Gegensatz zu der nicht neutralisierten Lösung stehen.

Es wurde nun eine zweite Versuchsserie mit Formaldehydlösungen angestellt, die von ganz wesentlich höheren Konzentrationen waren, als die bei der ersten Versuchsserie verwendeten und zwar in zwei verschiedenen Stärken einer ca. 15prozentigen und einer ca. 32prozentigen Formaldehydlösung, jedoch wurde diesmal unter Anwendung eines kleinen Volums von 100 ccm gearbeitet. Im übrigen wurde aber genau so verfahren, wie bei den ersten Versuchen, und zwar einmal mit nicht neutralisierter und einmal mit neutralisierter Lösung. Zur Feststellung des Formaldehydgehaltes dieser konzentrierten Lösungen wurde jedoch nicht nach der jodometrischen Methode gearbeitet, die für verdünnte Lösungen sehr brauchbar ist, sondern nach der Methode von Blank und Finkenbeiner⁵⁾ mittels Wasserstoffsuperoxyd, die hierfür genauere Resultate liefert. Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt, von denen zunächst die Ziffern der nicht neutralisierten Lösung betrachtet werden sollen. Dabei zeigte sich, daß in diesen großen Konzentrationen und in diesem kleinen Volum nicht annähernd diejenige Formaldehydmenge von der Tierkohle aufgenommen wird, wie bei den vorausgegangenen Versuchen mit ver-

⁴⁾ Die konzentrierten Lösungen wurden nach der Methode von Blank und Finkenheiner (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1898, 2979) und die verdünnten Lösungen nach der Methode von Romijar (Zeitschr. f. analyt. Chem. 35, 18, 44, 1913) bestimmt.

⁵⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1898, 2970.

dünnten Lösungen und großem Volum. Wichtig ist dabei auch die Konstanz und die Einstellung des scheinbaren Gleichgewichtes nach 3 und 5 Tagen, das jedoch nach 8 Tagen bei der 15prozentigen Lösung ganz erheblich zurückgeht, während die Aufnahme bei der konzentrierten 32prozentigen Lösung etwas steigt. Praktisch kann man jedoch von einem scheinbaren Gleichgewicht sprechen. Die mit den neutralisierten Lösungen gleicher Stärke erhaltenen Ergebnisse zeigen diesen gegenüber ein abweichendes Bild und stehen fast völlig im Einklang mit den entsprechenden Versuchen der neutralisierten Lösungen in verdünntem Zustande und großem Volum. Die Konstanz der Aufnahme ist schon innerhalb des ersten Zeitintervalls nach 3 Tagen vorhanden und verändert sich auch nach 8 Tagen wenig. Aber auch die absolute aufgenommene Menge deckt sich fast genau mit denjenigen Ziffern der verdünnten Lösungen von ca. 3,5 Proz. der vorausgegangenen Versuche. Die aus der 32prozentigen Lösung aufgenommene Menge Formaldehyd beträgt ca. 46 bis 47 Proz., während sie in der 3,5prozentigen Lösung sich auf ungefähr 46 Proz. stellte. Demnach wird also durch die Neutralisation der verwendeten Formaldehydlösung, gleichgültig, ob man mit großem oder kleinem Volum, ob in verdünnter oder konzentrierter Lösung arbeitet, eine Konstanz und ein Adsorptionsgleichgewicht, wenigstens scheinbar, hergestellt. Ob das aber tatsächlich der Fall ist, läßt sich mit den angewandten Hilfsmitteln nicht entscheiden.

Es könnte aber der Einwand gemacht werden, daß bei den nicht neutralisierten Lösungen die hohen Adsorptionswerte von der in der Lösung befindlichen Ameisensäure herühren und alles Formaldehyd nur in genau demselben Verhältnis adsorbiert wurde, wie bei der neutralisierten Lösung. Das kann aber auf Grund einer direkten Säure-Titration, die nach der Adsorption mit den Filtraten ausgeführt wurde, nicht zutreffen. Der hierbei festgestellte Säuregehalt nach der Adsorption nach achttägiger Einwirkungsdauer war folgender:

Lösung 1: 50 ccm	verbrauchten	0,40 ccm	$\frac{1}{10}$ NaOH
" 2: 50 "	"	0,40 "	$\frac{1}{10}$ "
" 3: 50 "	"	1,60 "	$\frac{1}{10}$ "

Indikator: Phenolphthalein.

Vor dem Ansetzen der drei Lösungen mit Tierkohle ergaben die Titrationen die folgenden Werte:

Lösung 1: 50 ccm	verbrauchten	0,12 ccm	$\frac{1}{10}$ NaOH
" 2: 50 "	"	0,60 "	$\frac{1}{10}$ "
" 3: 50 "	"	1,20 "	$\frac{1}{10}$ "

Dabei zeigen sich nur ganz geringe Unterschiede in den Aziditätswerten vor und nach der Adsorption. Demnach muß sich in der Hauptsache das Formaldehyd selbst an der Adsorption beteiligt haben und nicht die vorhandene Säure. Die gleiche Titration nach der achttägigen Einwirkungsdauer wurde auch mit der neutralisierten Lösung in den Filtraten ausgeführt. Wenn keine Veränderungen eingetreten wären, müßten die Filtrate neutral reagieren. Das war aber nicht der Fall, sondern die Filtrate zeigten doch einen nicht unerheblichen Gehalt an Säuren, der auf die Umwandlung des Formaldehydes nach einer bestimmten Reaktion zurückzuführen ist. Die betreffenden Ziffern waren folgende:

Lösung 1: 50 ccm	verbrauchten	0,20 ccm	$\frac{1}{10}$ NaOH
" 2: 50 "	"	0,30 "	$\frac{1}{10}$ "
" 3: 50 "	"	0,60 "	$\frac{1}{10}$ "

Auf das große Volum von 1000 ccm umgerechnet machen diese Werte natürlich das 20fache aus und deutet das Wiederauftreten von Ameisensäure auf eine chemische Umsetzung des Formaldehydes.

Theoretischer Teil.

Bei Betrachtung der Adsorptionsvorgänge bei der Einwirkung des Formaldehydes auf die Tierkohle ist zunächst die Frage zu erörtern, ob der Formaldehyd lediglich als Gas in monomolekularem Zustande aufgenommen wird oder ob er infolge katalytischer Beeinflussung durch die Kohle als Kontaktsubstanz eine Veränderung erfährt und in hochmolekulare Verbindungen übergeführt wird. Dabei sind zwei wichtige Reaktionen mit in den Kreis der Ueberlegungen zu ziehen und zwar die sogenannte Aldol-Kondensation oder auch die einfache Polymerisation. Mit der ersteren Reaktion haben sich Lieben und seine Schüler⁶⁾ beschäftigt. Besonders Lieben⁷⁾ hat gefunden, daß Salzlösungen, die selbst keine Veränderungen dabei erleiden, auf Aldehyde so einwirken, daß aus zwei Molekülen Aldehyd unter Austritt von Wasser ein komplizierteres Molekül sich bildet. Lieben benutzte zum Nachweis dieser Vorgänge die verschiedenartigsten Salzlösungen und machte dabei die Feststellung, daß Lösun-

⁶⁾ Ueber Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyde (SB. d. k. Ak. d. Wiss. 41, 649, 1869).

⁷⁾ SB. d. k. Ak. d. Wiss. II. Abt. 82 (Nov.-Heft 1880).

Tabelle I.

Einwirkung von Blutkohle auf verd. Formaldehydlösungen ($1/10$, $1/2$ und $1/1$ n)*.

Die Lösungen enthielten:		I. 1000 ccm enth.	3,1262 g HCOH	} nicht neutralisiert
(jodometrisch)		II. 1000 " "	16,2385 " "	
		III. 1000 " "	36,2290 " "	
		I. 1000 " "	3,8765 " "	} neutralisiert.
		II. 1000 " "	16,5850 " "	
		III. 1000 " "	35,058 " "	

Ansatzmengen	Einw.-Dauer	Menge HCOH in 100 ccm:		Daher aufge- nom- men	= Proz. bezogen auf angew.		Menge HCOH in 100 ccm:		Daher auf- nom- men	= Proz. bezogen auf angew.	
		angew. Lösung	Filtrat		Menge HCOH	Menge Kohle	angew. Lösung	Filtrat		Menge HCOH	Menge Kohle
nicht neutralisiert											
4,5 g Blutkohle + 100 ccm $\frac{1}{10}$ n HCOH-Lösung	3 Tg.	3,1262	3,1190	0,0072	0,23	0,16	3,8765	3,8751	0,0014	—	—
4,5 g Blutkohle + 100 ccm $\frac{1}{2}$ n HCOH-Lösung	„	16,2385	16,1335	0,1050	0,65	2,33	16,5850	16,3960	0,1890	1,14	4,20
4,5 g Blutkohle + 100 ccm $\frac{1}{1}$ n HCOH-Lösung	„	36,2290	33,5430	2,6860	7,41	59,59	35,0580	32,9570	2,1010	5,99	46,69
neutralisiert											
4,5 g Blutkohle + 100 ccm $\frac{1}{10}$ n HCOH-Lösung	5 Tg.	3,1262	3,0331	0,0931	2,97	2,07	3,8765	3,8465	0,0300	0,77	0,67
4,5 g Blutkohle + 100 ccm $\frac{1}{2}$ n HCOH-Lösung	„	16,2385	16,0360	0,2025	1,24	4,50	16,5850	16,4190	0,1660	1,00	3,67
4,5 g Blutkohle + 100 ccm $\frac{1}{1}$ n HCOH-Lösung	„	36,2290	32,9120	3,3170	9,16	73,71	35,0580	33,2880	1,7700	5,05	39,33
4,5 g Blutkohle + 100 ccm $\frac{1}{10}$ n HCOH-Lösung	8 Tg.	3,1262	3,1200	0,0062	0,20	0,14	3,8765	3,8785	—	—	—
4,5 g Blutkohle + 100 ccm $\frac{1}{2}$ n HCOH-Lösung	„	16,2385	15,9010	0,3575	2,08	7,30	16,5850	16,0435	0,5415	3,26	12,03
4,5 g Blutkohle + 100 ccm $\frac{1}{1}$ n HCOH-Lösung	„	36,2290	32,4020	3,8270	10,56	85,05	35,0580	32,9880	2,0700	5,90	46,00

* Sämtliche Zahlen sind auf Volumprozente an Formaldehyd berechnet.

Tabelle II.

Einwirkung von Blutkohle auf Formaldehydlösungen (konz. in 100 ccm Volum)*.

Gehalt der Lösungen an HCOH:		I. 100 ccm enth.	15,000 g HCOH	} nicht neutralisiert
(H ₂ O ₂ -Methode)		II. 100 " "	32,1000 " "	
		III. 100 " "	15,9900 " "	
		IV. 100 " "	3,7700 " "	} neutralisiert.

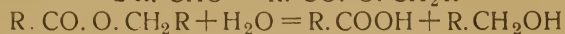
Ansatzmengen	Einw.-Dauer	Menge HCOH in 100 ccm:		Daher aufgenommen	= Proz. bezogen auf angew.		Menge HCOH in 100 ccm:		Daher aufgenommen	= Proz. bezogen auf angew.	
		angew. Lösung	Filtrat		Menge HCOH	Menge Kohle	angew. Lösung	Filtrat		Menge HCOH	Menge Kohle
4,5 g Blutkohle + 100 ccm 15proz. HCOH-Lösg.	3 Tg.	nicht neutralisiert					neutralisiert				
30proz. HCOH-Lösg.		15,0000	14,7600	0,2400	1,60	5,33	15,9900	15,6000	0,3900	2,44	8,67
4,5 g Blutkohle + 100 ccm 15proz. HCOH-Lösg.	5 Tg.	32,1000	31,5000	0,6000	1,86	13,33	31,7700	29,6400	2,1300	6,70	47,33
30proz. HCOH-Lösg.		15,000	14,7420	0,2580	1,72	5,73	15,9900	15,6300	0,3600	2,25	8,00
4,5 g Blutkohle + 100 ccm 15proz. HCOH-Lösg.	8 Tg.	32,1000	31,5000	0,6000	1,86	13,33	31,7700	29,7000	2,0700	6,52	46,00
30proz. HCOH-Lösg.		15,000	14,9400	0,0600	0,40	1,33	15,9900	15,7200	0,2700	1,68	6,00
4,5 g Blutkohle + 100 ccm 15proz. HCOH-Lösg.	„	32,1000	31,4400	0,6600	2,06	14,66	31,7700	29,6400	2,1300	6,71	47,34
30proz. HCOH-Lösg.											

* Sämtliche Zahlen sind auf Volumprozente an Formaldehyd berechnet.

gen von kohlen saurem Natrium und Barythydrat kräftiger als verschiedene andere Salzlösungen wirkten und er gelangte auf diese Weise zu dicken Flüssigkeiten, die als Zwischenprodukte von Aldehyd und Aldehydharz bzw. als höhere Kondensationsprodukte zu betrachten sind. Auch Turbaba⁸⁾ hat gezeigt, daß die Polymerisation auch durch Katalysatoren angeregt und verstärkt wird und ist nach ihm z. B. das Gleichgewicht unabhängig von der Natur und der Menge des Katalysators. Auch in neuester Zeit hat Mannich⁹⁾ gefunden, daß z. B. Formaldehydlösungen durch ganz geringe Zusätze von Natriumkarbonat zur Polymerisation angeregt werden. Da bekanntermaßen Tierkohle eine stark katalytische Eigenschaft auf viele dazu neigende chemische Individuen ausübt, so muß aus den vorliegenden Versuchen geschlossen werden, daß die Tierkohle auf die Formaldehydlösung nach beiden Richtungen hin, d. h. aldolisierend und kondensierend, wirkt. Die Adsorptionserscheinungen sind also letzten Endes keine Adsorptionen des einfachen Formaldehydes, sondern entweder der Aldole oder auch Polymeren. Für das Eintreten dieser Erscheinungen ist wahrscheinlich gerade die saure Formaldehydlösung von Vorteil. Bei diesen Vorgängen wirkt wahrscheinlich die Säure nicht hemmend, sondern vielleicht sogar begünstigend in Verbindung mit den Bestandteilen der Tierkohle. Auch das Fortschreiten der Adsorption in den nicht neutralisierten Lösungen der großen Volumina deutet auf die stetig fortschreitende Veränderung der Lösungen in bezug auf Zusammensetzung, sei es in der Richtung der Aldolisation oder Polymerisation. Der Umstand, daß bei den nicht neutralisierten Lösungen der Vorgang nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Zeit und dem Volum abhängig ist, deutet ebenfalls auf eine stetig fortschreitende Veränderung in genanntem Sinne nach irgendeiner Richtung.

Man sollte nun meinen, daß durch die Neutralisation der Formaldehydlösungen die gleichen Vorgänge und sogar noch in verstärktem Maße eintreten, und zweifellos ist das auch bis zu einem gewissen Grade der Fall. Es muß aber bei der Beurteilung der Adsorptionswerte in den neutralisierten Formaldehydlösungen noch eine andere wichtige Reaktion mit in den Kreis der Möglichkeiten gezogen werden und

das ist die sogenannte Cannizzaro'sche Umlagerung¹⁰⁾. Dieser wichtigen Reaktion, welche vorwiegend in alkalischer Lösung vor sich geht, liegt folgende Gleichung zugrunde:



und spielt in der physiologischen Chemie eine große Rolle. Nach Lieben¹¹⁾ ist diese eine allgemeine Aldehyd-Reaktion. Trier¹²⁾ stellte in neuerer Zeit fest, daß die Cannizzaro'sche Umlagerung durch fermentative Vorgänge beeinflusst wird. Besonders hat sich Parnab¹³⁾ mit dem Studium dieser Reaktion beschäftigt und gefunden, daß besonders hiermit die Fettbildung im tierischen Organismus zusammenhängt. Es ist ja nun nicht ausgeschlossen, daß nun durch die Tierkohle eine fermentative Beschleunigung dieser Reaktion stattfindet und tatsächlich bestätigen ja auch die bei der Formaldehydlösung nach der Einwirkung auf die Tierkohle gefundenen Aziditätswerte, d. h. also das Wiederauftreten von Säure nach der Neutralisation, daß dieser Vorgang eintritt, wenigstens teilweise. Demnach spielt also die Cannizzaro'sche Umlagerung bei den Versuchen von Tierkohle mit Formaldehyd eine gewisse Rolle. Wichtig ist die Feststellung bei den Adsorptionserscheinungen aus neutralisierter Formaldehydlösung, daß die Veränderung des Volums praktisch keine Veränderung der Adsorptionswerte verursacht und das steht im völligen Gegensatz zu den Resultaten mit saurer Formaldehydlösung. Zum Vergleich sind die Ziffern der neutralisierten Formaldehydlösungen der Tabelle I, und zwar diejenigen Lösungen, die ca. 16 bzw. 35 g Formaldehyd im Volum von 1 Liter enthielten, und diejenigen der Tabelle II, welche in einem Volum von nur 100 cm fast die gleiche Menge, nämlich 16 und 32 g Formaldehyd, heranzuziehen. Die Adsorptionsziffern nach achttägiger Einwirkungsdauer decken sich fast genau und die ganz enormen Unterschiede, die bei den entsprechenden Versuchen mit den nicht neutralisierten Formaldehydlösungen erhalten wurden, sind nicht vorhanden.

Betrachtet man nun im Zusammenhang die sämtlichen Versuche, so scheint nur bei den Versuchen mit neutralisierten Formaldehyd-

¹⁰⁾ Ann. d. Chem. **123**, 153 (1889).

¹¹⁾ Monatsh. f. Chem. **22**, 203, 308 (1901).

¹²⁾ Die einfachen Pflanzenbasen (Berlin 1912), 34.

¹³⁾ Ueber fermentative Beschleunigungen der Cannizzaro'schen Aldehydumlagerung durch Gewebssäfte (Biochem. Zeitschr. 1910, 278).

⁸⁾ Aus dem Gebiet der Katalyse (Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 505–507, 1901).

⁹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **52**, 160 (1919).

lösungen ein scheinbares Gleichgewicht eingetreten zu sein. Jedoch lassen sich daraus keine Schlüsse ziehen, ob auch in Wirklichkeit ein solches Gleichgewicht vorliegt. Die auf Grund der Oxydationsmethode in den Filtraten festgestellten Formaldehydmengen sind ja nicht maßgebend auf Grund der möglichen Reaktionsvorgänge. Diese Methode zeigt also lediglich den Gesamtsäurewert an. Aber auch die Säurewerte nach der Einwirkung des neutralisierten Formaldehydes auf die Tierkohle vor der Titration mit Jodlösung können nicht als maßgebend angesehen werden, da nicht feststeht, ob und in welchem Maße neben der Adsorption der Formaldehydverbindung auch eine Adsorption der Ameisensäure stattfindet. Das Gleiche gilt auch für die Resultate der mit den nicht neutralisierten Lösungen vorgenommenen Versuche. Bei den letzteren Versuchen liegen jedenfalls fundamentale Unterschiede mit Bezug auf den quantitativen Verlauf der sämtlichen Adsorptionen innerhalb der angewandten Konzentrationen vor, indem kein Stillstand, wie bei den neutralisierten Lösungen, innerhalb der zur Beobachtung gelangenden Zeiträume eintrat. Durch die Neutralisation wird zwar in den Lösungen des Formaldehydes die Polymerisation und Kondensation stark erhöht, wie aus den Untersuchungen von Mannich hervorgeht, gleichzeitig aber auch die Cannizzaro'schen Umlagerung beschleunigt. Sämtliche Reaktionen können also durch die Beteiligung der Cannizzaro'schen Umlagerung verschoben werden und daher müssen sich auch die Adsorptionswerte verändern. Es ist ferner noch bei der Betrachtung der Veränderungen der Adsorptionswerte zu berücksichtigen, daß durch die chemi-

schen Umwandlungen des Formaldehydes, sei es mit Bezug auf Aldolisation oder Cannizzaro'sche Umlagerung, die Konzentration der Aldehydlösungen verschoben bzw. vermindert wird. Dadurch müssen sich naturgemäß auch die Adsorptionswerte innerhalb der verschiedenen Konzentrationen verändern. Auf diese Beeinflussung sind natürlich die geringen Schwankungen bei den Adsorptionsziffern bei der neutralisierten Lösung besonders zurückzuführen.

Zusammenfassung.

1. Formaldehyd wird durch Tierkohle sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung in bedeutendem Maße adsorbiert.

2. Die Adsorption sowohl in neutralisierter als auch saurer Lösung folgt den Adsorptionsgesetzen, d. h. die Adsorption ist abhängig von der Konzentration.

3. Die Adsorption des Formaldehydes durch die Tierkohle in saurer Lösung ist ferner in weitgehendem Maße von dem Volum abhängig. Aus großem Volum wird erheblich mehr, als aus kleinem Volum bei gleicher Konzentration adsorbiert.

4. In neutraler Lösung wird die Adsorption des Formaldehydes unabhängig von dem Volum und ist lediglich abhängig von der dargebotenen absoluten Menge des Formaldehydes bzw. der Konzentration.

5. Die Adsorption in neutraler Lösung ist unabhängig von der Zeit und tritt das Gleichgewicht nach kurzer Einwirkungsdauer ein. Die Adsorption aus saurer Lösung ist abhängig von der Zeit und tritt selbst nach 8tägiger Einwirkung kein Gleichgewicht ein.

Literatur - Uebersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat. C. = Chem. Centralblatt.

VIII. Biochemie und Physiologie.

- Aschenheim, E., u. G. Stern, Ueber den Einfluß verschiedener Kohlenhydrate auf die Gerinnungsvorgänge der Milch. (Biochem. Zeitschr. **102**, 98, 1920.)
- Bayliss, W. M., Die Natur der Fermentwirkung. (London 1919, 8°, VI und 190 S.; C. 1920, I, 691.)
- Die Neutralität des Blutes. (Journ. of Physiol. **53**, 162, 1919; C. 1920, I, 439.)
- Barratt, J. O. W., Die Wirkung von Thrombin auf Fibrinogen. (Biochemic. Journ. **14**, 189; C. 1920, III, 109.)
- Bergh, A. A., van den Hijmans u. P. Muller, Ueber das Serumlipochrom. I. Mitteilung. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**, 612, 1920; C. 1920, I, 687.)

- Bleibtreu, M., u. E. Atzler, Beitrag zur Darstellung und Kenntnis des Thrombins. (Pflüger's Arch. **181**, 130, 1920.)
- Boas, F., Ueber die Abhängigkeit von Hefewachstum und Hefengärung von physikalisch-chemischen Erscheinungen. (Biochem. Zeitschr. **105**, 193; C. 1920, III, 284.)
- Branhofer, K., u. J. Zellner, Chemische Untersuchungen über Pflanzengallen. III Mitteilung. (Zeitschr. f. physiol. Chem. **109**, 166, 1920; C. 1920, III, 97.)
- Colin, H., u. A. Chaudun, Ueber die diastatische Inversion der Saccharose, Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Hydrolysegeschwindigkeit. (Compt. rend. **169**, 849, 1919; C. 1920, I, 413.)

- Cushny, A. R., Das kolloidfreie Filtrat des Serums. (Journ. of Physiol. 53, 391; C. 1920, III, 217.)
- Doyon, M., Einfluß des Aethers oder des Alkohols auf die Gerinnung der Milch. Einfluß des Natriumnukleins auf die Gerinnung der Milch und des Blutes. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 918; C. 1920, III, 395.)
- Dubois, R., Zur Mitteilung von Felix Regnaud über eine neue Auffassung der Phänomene des Lebens. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 286; C. 1920, I, 807.)
- Duhamel, B. G., u. R. Thieulin, Aenderungen des Glykogengehaltes der Leber nach Beibringung kolloider Stoffe. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 468; C. 1920, III, 61.)
- Neuere Untersuchungen über die biologische Wirksamkeit der Kolloide. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 249; C. 1920, I, 898.)
- Euler, H. v., u. E. Borgenstam, Zur Kenntnis der Katalasewirkung der Erythrozyten. (Biochem. Zeitschr. 102, 124, 1920.)
- u. N. Florell, Ueber das Verhalten einiger Farbstoffe. (Ark. f. Kemi, Min. och Geol. 7, Nr. 17, 1919; C. 1920, I, 685.)
- u. O. Svanberg, Ueber Giftwirkungen bei Enzymreaktionen. I. Inaktivierung der Saccharase durch Schwermetalle. (Fermentforschung 3, 330; C. 1920, III, 200.)
- Gaertner, Zur Kenntnis der Pektine. (Zentralbl. Zuckerind. 28, 781, 1920.)
- Girard, P., u. V. Morax, Austausch von Flüssigkeiten durch lebende Gewebe mittelst Elektroosmose. (Compt. rend. 170, 821; C. 1920, III, 62.)
- Gyemant, A., Beitrag zum Mechanismus der Pepsinwirkung. (Biochem. Zeitschr. 105, 155, 1920.)
- Gray, J., Die Beziehungen der tierischen Zellen zu den Elektrolyten. I. Eine physiologische Studie am Forelleier. (Journ. of Physiol. 53, 308; C. 1920, III, 12.)
- Die Beziehungen der Spermatozoen zu einigen Elektrolyten. II. (Proc. Royal Soc. London [A u. B.] 91, 147, 1920; C. 1920, III, 395.)
- Haehn, H., Die Zerlegung der Tyrosinase in Komponenten. (Biochem. Zeitschr. 105, 169, 1920.)
- Hansteen-Cranner, B., Beiträge zur Biochemie und Physiologie der Zellwand und der plasmatischen Grenzschichten. (Ber. d. Deutsch. Botan. Ges. 37, 380, 1919; C. 1920, I, 758.)
- Häri, P., Ueber die Lichtabsorption des Methämoglobins in neutraler und soda-alkalischer Lösung. (Biochem. Zeitschr. 103, 271, 1920.)
- Harvey, R. B., Beziehungen zwischen Gesamtazidität, H-Ionenkonzentration und Geschmack saurer Lösungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 712, 1920.)
- Herzfeld, E., u. R. Klinger, Beiträge zur Chemie der Eiweißkörper. (Biochem. Zeitschr. 102, 89, 1920.)
- Höber, R., Ueber die Bedeutung einiger Ionengewichte für die Physiologie und Pathologie. (Deutsch. med. Wochenschr. 46, 425; C. 1920, I, 815.)
- Höner, M., u. W. Fuchs, Untersuchungen über Lignin. II. Kalischmelze der Lignosulfuren. (Monatsh. f. Chem. 40, 341, 1919; C. 1920, I, 423.)
- Jacoby, M., Ueber künstliche Zymogene. (Biochem. Zeitschr. 104, 316, 1920.)
- Johns, C. O., u. H. C. Waterman, Einige Eiweißstoffe aus der Samtbohne von Georgia, Stizolobium Deeringianum. (Journ. Biol. Chem. 42, 59; C. 1920, I, 199.)
- Keller, R., Die Kapillarisation in der Biochemie. (Biochem. Zeitschr. 107, 43, 1920.)
- Laer, M. H. van, Forschungen über die Wirkungsweise hydrolysierender Diastasen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 29, 214; C. 1920, III, 401.)
- Leblond, E., Uebergang des Gelzustandes in den Solzustand im lebenden Protoplasma. (Compt. rend. Soc. de Biol. 82, 1150, 1919; C. 1920, I, 574.)
- Liljestrand, G., M. van der Wade, u. W. S. van Leeuwen, Zur Konzentrationswirkungskurve des Skopolamins. (Pflüger's Arch. d. Physiol. 177, 269, 1919; C. 1920, I, 436.)
- Lipschitz, W., Die osmotischen Veränderungen des Blutes nach Infusion hypertotonischer Traubenzuckerlösung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85, 359; C. 1920, I, 583.)
- Meyer, A., Die Plasmabewegung, verursacht durch eine geordnete Wärmebewegung von Molekülen. (Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 38, 36; C. 1920, 460.)
- Moore, B., u. T. A. Webster, Studien über Photosynthese bei Frischwasseralgen. 1. Die Bindung von Kohlenstoff und Stickstoff gemeinsam aus der Atmosphäre zur Bildung organischer Gewebe bei den grünen Pflanzenzellen. 2. Ernährung und Wachstum hervorgerufen durch stark verdünnte Gase einfacher organischer Verbindungen, wie Formaldehyd und Methylalkohol. 3. Ernährung und Wachstum mittelst starker Verdünnungen von Kohlensäure und Oxyden des Stickstoffs ohne Luftzutritt. (Proc. Royal Soc. London [B] 91, 201; C. 1920, III, 389.)
- Neuberg, C., Die physikalisch-chemische Betrachtung der Gärungsvorgänge. (Biochem. Zeitschr. 105, 306, 1920.)
- u. M. Ehrlich, Weiteres über die Beziehung der Aldehyde zur alkoholischen Gärung. (Biochem. Zeitschr. 101, 239, 1920.)
- Ueber die Beziehungen der phytochemisch reduzierbaren Substanzen zum Vorgange der alkoholischen Gärung und über die Natur der Aktivatorwirkung. (Biochem. Zeitschr. 101, 276, 1920.)
- Neuschloß, S. M., Die kolloidchemische Bedeutung des physiologischen Ionenantagonismus und der äquilibrierten Salzlösungen. (Pflüger's Arch. 181, 17, 1920; C. 1920, III, 312.)
- Ueber die Bedeutung des Ionenantagonismus für die Hämolyse. (Pflüger's Arch. 181, 40, 1920.)
- Untersuchungen über den Einfluß der Neutralsalze auf die Fermentwirkung. (Pflüger's Arch. 181, 45, 1920.)
- Nirenstein, Ed., Ueber das Wesen der Vitalfärbung. (Pflüger's Arch. 179, 233, 1920; C. 1920, III, 12.)
- Osborne, Th. B., u. A. J. Wakeman, unter Mitwirkung von Ch. S. Leavenworth u. O. L. Nolan, Die Eiweißstoffe grüner Blätter. I. Spinatblätter. (Journ. Biol. Chem. 42, 1; C. 1920, III, 199.)
- Paschke, F., Ueber Strohlignin. (Wochenbl. Papierfabr. 1920, 1139.)
- Pech, J. L., Potentialdifferenzen in der Biologie. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 282; C. 1920, III, 312.)
- Pietrkowsky, G., Zur Elektrolytkombination der Ringerlösung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85, 300; C. 1920, I, 582.)
- Pozerski, E., Ueber das Verflüssigungs- und Fällungsvermögen des Papains. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 657; C. 1920, III, 283.)

- Renqvist, Y., Der Schwellenwert des Geschmackreizes bei einigen homologen und isomeren Verbindungen. (Skand. Arch. f. Physiol. 40, 117, 1920; C. 1920, III, 425.)
- Ueber den Geschmack. (Skand. Arch. f. Physiol. 38, 97; C. 1920, I, 591.)
- Rothlin, E., Viskosimetrische Studien über den Einfluß der Temperatur auf den Strömungswiderstand des Blutes und dessen Komponenten. (Pflüger's Arch. 179, 195, 1920; C. 1920, III, 21.)
- Stern, K., Untersuchungen über Fluoreszenz und Zustand des Chlorophylls in lebenden Zellen. (Ber. d. Deutsch. Botan. Ges. 38, 28; C. 1920, III, 460.)
- Straub, W., Das Problem der physiologischen Salzlösung in Theorie und Praxis. (Münch. med. Wochenschr. 67, 249; C. 1920, II, 711.)
- Tadokoro, T., Kolloidchemische Forschungen über das Pflanzenplasma. (Journ. of the College of Agriculture Hokkaido Imperial Univ. Sapporo, Japan 8, [V], 143, 1919.)
- Ultraspektroskopische Untersuchungen über Blutserum. I. Die antagonistische Wirkung von Salz in Blutserum. (Journ. of Infectious Diseases 26, 1, 1920.)
- Takahashi, E., Floridose, eine neue Zuckerart aus Algen. (Journ. Tokyo Chem. Soc.; Pharm. Weekbl. 57, 330, 1920.)
- Wacker, L., Kohlensäuredruck oder Eiweißquellung als Ursache der Muskelkontraktion. (Biochem. Zeitschr. 107, 117, 1920.)
- Waksman, S. A., Eine Methode zur Bestimmung der amylolytischen Wirkung der Diastase des *Aspergillus Oryzae*. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 293, 1920; C. 1920, IV, 3.)
- Wertheimer, R., Ueber die Sauerstoffkapazität des Hämoglobins. (Biochem. Zeitschr. 106, 12, 1920.)
- Wilmers, J., Chemische Reizung und chemische Kontraktur des quergestreiften Muskels. (Pflüger's Arch. 178, 193, 1920; C. 1920, I, 590.)
- IX. Medizin und Pharmakologie.*
- Bach, F. W., Untersuchungen über die Säureflockung von Proteustämmen. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. [I] 84, 265; C. 1920, IV, 32.)
- Baumgärtel, Tr., Wassermann'sche und Sachs-Georgi'sche Reaktion bei Syphilis. (Münch. med. Wochenschr. 67, 421; C. 1920, IV, 32.)
- Ueber „thermolabile“ Ausflockung nach Sachs und Georgi. (Münch. med. Wochenschr. 67, 747; C. 1920, IV, 273.)
- Bayliss, W. M., Die Wirkung von Akaziengummi auf den Kreislauf. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15, 29, 1920; C. 1920, III, 58.)
- Azidose in Krankheitszuständen. (Brit. Medical Journ. 19.0, 72; C. 1920, III, 426.)
- Binz, A., H. Bauer u. A. Hallstein, Zur Kenntnis des Silbersalvarsans. (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 53, 416, 1920.)
- Besredka, A., Das Unlöslichwerden (Insolubilisation) des Serums. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 467; C. 1920, III, 64.)
- Bezssonof, N., Erscheinungen beim Wachstum von Mikroorganismen auf stark rohrzuckerhaltigen Nährböden und die Chondriomfrage. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. [II] 50, 444; C. 1920, III, 202.)
- Böttner, A., Zur Kollagoltherapie des chronischen Gelenkrheumatismus mit besonderer Berücksichtigung der Kollargolanaphylaxie. [Ein neuer Behandlungsvorschlag.] (Münch. med. Wochenschr. 67, 341; C. 1920, I, 807.)
- Cohn, S., Leitsätze einer Säftelehre. (Berl. klin. Wochenschr. 57, 230; C. 1920, I, 714.)
- Denecke, G., Ein Beitrag zur Narkosefrage. (Biochem. Zeitschr. 102, 251, 1920; C. 1920, I, 783.)
- Deussen, E., Die Gram'sche Bakterienfärbung, ihr Wesen und ihre Bedeutung. (Biochem. Zeitschr. 103, 123, 1920.)
- Doery, R., Zur Oligodynamie des Silbers. (Biochem. Zeitschr. 106, 110; C. 1920, III, 313.)
- Dold, H., Anaphylatoxin, charakterisiert durch eine eigenartige Flockungsphase der Serumglobuline. (Arch. f. Hyg. 89, 101, 1919; C. 1920, I, 441.)
- Duhamel, B. G., u. R. Thieulin, Änderungen des Agglutinin- und Opsonintiters des Serums nach Injektion von Kolloiden. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 386; C. 1920, I, 898.)
- Flury, F., Ueber die chemische Natur des Bienengiftes. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85, 319; C. 1920, I, 577.)
- Ueber die Bedeutung der Ameisensäure als natürlich vorkommendes Gift. (Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 29, 650, 1920; C. 1920, I, 539.)
- Furneau, E., u. Vulquin, Ueber den Durchgang wässrig gelöster Medikamente durch Lipidmembranen. (Anales de la soc. española de física y química Madrid 16, 157, 1918.)
- Gloor, W., u. R. Klinger, Untersuchungen über die Lipid-Fällungsreaktionen syphilitischer und normaler Seren. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 29, 435, 1920; C. 1920, IV, 164.)
- Grenet, H., u. H. Drouin, Beeinflussung der Wassermann'schen Reaktion durch Salze einiger seltener Erden. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 143; C. 1920, II, 683.)
- Haffner, F., Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide. 3. Mitteilung: Hämolyse und Flockung durch Narkotika bei verschiedener H-Konzentration. (Pflüger's Arch. 179, 140, 1920.)
- Hauck, L., Einfluß der Temperatur auf die Sachs-Georgi'sche Ausflockungsmethode bei Syphilis. (Münch. med. Wochenschr. 67, 369; C. 1920, II, 755.)
- Hill, C. A., Fortschritte der wissenschaftlichen und praktischen Pharmakologie. (R. Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 39, 265, 1920.)
- Hixson, Ch. R., Ueber einige Faktoren, welche die Wertigkeit konzentrierter antitoxischer Sera beeinflussen. (Journ. of Infec. Dis. 16, 130; C. 1920, IV, 351.)
- Hopkins, F. G., Azidose in Krankheitszuständen. (Brit. Medical Journ. 1920, 69; C. 1920, III, 426.)
- Huebschmann, Ueber die neueren Ausflockungsreaktionen zur Diagnose der Lues. (Münch. med. Wochenschr. 67, 251; C. 1920, II, 683.)
- Hülse, W., Ueber den Einfluß der Kalksalze auf Hydrops und Nephritis. (Zentralbl. f. inn. Med. 41, 441; C. 1920, III, 213.)
- Jodelbauer, A., u. F. Haffner, Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide. 1. Mitteilung: Hämolyse und Flockung durch Wärme bei verschiedener H-Konzentration. 2. Mitteilung: Einfluß von Na⁺, K⁺ und Ca⁺⁺ auf Wärmehämolyse bei verschiedener H-Konzentration. (Pflüger's Arch. 179, 121, 1920.)
- Kersten, H. E., Fleckfieber und kolloide Silbermittel. (Deutsche med. Wochenschr. 46, 831; C. 1920, III, 394.)

- Kessler, A., Zur Frage der Kieselsäuretherapie bei Lungentuberkulose. (Deutsche med. Wochenschr. 46, 239; C. 1920, I, 657.)
- Kleeberg, L., Ueber den klinischen Wert der Ausflockungsreaktion nach Sachs und Georgi. (Dermatol. Wochenschr. 70, 33; C. 1920, IV, 5.)
- Knauff-Lenz, E., Zur Narkosetheorie. [Entgegnung an H. Winterstein und J. Traube.] (Biochem. Zeitschr. 105, 88, 1920.)
- Kopaczewski, W., Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Serums vom Gesichtspunkt der Bordet-Wassermann'schen Reaktion betrachtet. (Compt. rend. Soc. de Biol. 82, 1269, 1919; C. 1920, I, 544.)
- A. H. Roffo u. H. L. Roffo, Anästhesie und Anaphylaxie. (Compt. rend. 170, 1409; C. 1920, III, 465.)
- Kühn, A., Zur Methodik der Kieselsäureanreicherung bei Lungentuberkulose. (Münch. med. Wochenschr. 67, 253; C. 1920, I, 715.)
- Lee, R. E., u. W. P. Helder mann, Ueber die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Desinfektion. (Journ. of physic. Chem. 22, 348, 1919.)
- Leeuwen, W. S. van, u. J. W. Le Heux, Ueber den Zusammenhang zwischen Konzentration und Wirkung von verschiedenen Arzneimitteln. (Pflüger's Arch. 177, 250, 1919; C. 1920, I, 435.)
- Leschke, E., u. M. Berliner, Ueber die bakterientötende Wirkung von Silberpräparaten. (Berl. klin. Wochenschr. 57, 706; C. 1920, III, 393.)
- Liesegang, R. Ed., Ueber den Einfluß einiger Kolloide auf die Arzneimittelwirkung. (Pharm. Ztg. 65, 128, 1920.)
- Lotheissen, G., Ueber Mastisol. (Wien. med. Wochenschr. 70, 48; C. 1920, I, 763.)
- Magnus-Levy, A., Alkalichloride und Alkalikarbonate bei Oedemen. (Deutsche med. Wochenschr. 46, 591; C. 1920, III, 156.)
- Mandl, L., Choleval in der Frauenpraxis. (Wien. med. Wochenschr. 70, 49; C. 1920, I, 763.)
- Marshall, C. R., Ueber die Wirkungsweise von Metallsolen. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 39, 143, 1919; C. 1920, I, 575.)
- Meinicke, E., Die Lipoidbindungsreaktion. 3. Mitteilung. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 29, 396, 1920; C. 1920, IV, 114.)
- Nathan, E., Ueber das Verhalten experimentell Wassermann-positiv gemachter Sera gegenüber der Ausflockungsreaktion, sowie über die Struktur des Syphilisserums. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. Therapie [I] 29, 562, 1920; C. 1920, III, 217.)
- Neukirch, P., Studien über die Sachs-Georgische Ausflockungsreaktion. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 29, 498, 1920; C. 1920, IV, 164.)
- Ostwald, Wo., Zur physikalisch-chemischen Betrachtung der Gärungsvorgänge. (Biochem. Zeitschr. 105, 305, 1920.)
- Parsons, T. R., Azidose in Krankheitszuständen. (Brit. Medical Journ. 1920, 73; C. 1920, III, 426.)
- Paschall, B. S., Verbindung der Prinzipien der Chemie mit den Immunitätsgesetzen bei der Behandlung der Tuberkulose. (New York med. Journ. 111, 184; C. 1920, III, 60.)
- Plaut, F., Untersuchungen über die Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen im Zitratblut bei Nerven- und Geisteskrankheiten. (Münch. med. Wochenschr. 67, 279; C. 1920, I, 718.)
- Poulton, E. P., Azidose in Krankheitszuständen. (Brit. med. Wochenschr. 1920, 72; C. 1920, IV, 356.)
- Putter, E., Untersuchungen über das kapillare Steigvermögen der Bakterien in Filtrierpapier. (Diss. Univ. Greifswald 1919; Verlag R. Oldenbourg, München.)
- Riedel, R., Kann die parenterale Zufuhr des Kaseins auf Grund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften eine besonders starke Proteinkörperwirkung hervorrufen? (Deutsche med. Wochenschr. 46, 881; C. 1920, III, 496.)
- Riquoir, G., Kolloide Komplexe und Sera. (Compt. rend. 170, 537; C. 1920, III, 65.)
- Rodriguez, B., Bemerkung über die Mastixgummi-reaktion. (Compt. rend. Soc. de Biol. 82, 1352, 1919; C. 1920, II, 551.)
- Rona, P., u. P. György, Ueber die Einwirkung von Elektrolyten auf die Rizin-Hämagglutination. (Biochem. Zeitschr. 105, 120, 1920.)
- Ruppel, W. G., Das Verhalten von Eiweiß und Antitoxin gegenüber dem elektrischen Strom und die Isolierung von reinem antitoxischen Eiweiß aus Diphtherieserum auf elektroosmotischem Wege. (Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 30, 314; C. 1920, IV, 352.)
- Sachs, H., u. W. Georgi, Beiträge zur Serodiagnostik der Syphilis mittelst Ausflockung durch cholesterinierte Extrakte. (Arb. a. d. Inst. f. exper. Therap. u. d. Georg-Speyer-Hause 10, 5; C. 1920, IV, 70.)
- Zur Frage der Proteinkörpertherapie. (Therapeut. Halbmonatsh. 34, 379, 405; C. 1920, III, 496.)
- Schmidt, H., u. R. Pott, Erfahrungen mit der dritten Abänderung (D. M.) der Meinicke'schen Ausflockungsprobe. (Deutsche med. Wochenschr. 46, 519; C. 1920, IV, 70.)
- Schönfeld, W., Die Ergebnisse der Sachs-Georgischen Ausflockungsreaktion bei Blut- und Liquoruntersuchungen. (Münch. med. Wochenschr. 67, 399; C. 1920, IV, 31.)
- Ueber die Mastixreaktion (Emanuels) und ihre Stellung zu anderen Reaktionen in der Rückenmarksflüssigkeit. (Münch. med. Wochenschr. 67, 482; C. 1920, IV, 31.)
- Schreiber, Protargol in der Wundbehandlung. Protargolwundsalbe. (Fortschr. d. Medizin 36, 9/7; C. 1920, III, 393.)
- Spät, W., Untersuchungen über die oligodynamische Fernwirkung. (Wien. klin. Wochenschr. 33, 509; C. 1920, III, 312.)
- Stern, F., u. F. Poensgen, Der Wert der Mastixreaktion unter den Kolloidreaktionen des Liquor cerebrospinalis. (Berl. klin. Wochenschr. 57, 634; C. 1920, IV, 273.)
- Kolloidchemische Untersuchungen am Liquor cerebrospinalis. (Berl. klin. Wochenschr. 57, 272, 3 3; C. 1920, II, 723.)
- Tadokoro, T., u. Y. Nakayama, Ultraspektroskopische Untersuchungen über Blutserum. II. Der Unterschied im kolloiden Zustand von Normal- und Immunserum. (Journ. of Infectious Diseases 26, 8, 1920.)
- Tatum, A. L., Eine Untersuchung über die Verteilung des Jods zwischen Zellen und Kolloid in der Schilddrüse. I. Methoden und Versuchsergebnisse bei den Schilddrüsen von Rind, Hammel und Schwein. (Journ. Biol. Chem. 42, 47; C. 1920, III, 212.)

- Tissier, M., u. A. de Coulon, Einwirkung des pathogenen Streptokokkus auf das Kasein. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 110; C. 1920, I, 781.)
- H., u. Y. de Trévisé, Einwirkung des pathogenen Streptokokkus auf die Gelatine. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 127; C. 1920, I, 781.)
- Traube, J., Erwiderung an Herrn Wolfgang Heubner. (Biochem. Zeitschr. 105, 115, 1920.)
- Theorie der Desinfektion. Physikalisch-chemische Untersuchungen in der Reihe der Hydrokypreine und deren Toxine. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 29, 286, 1920; C. 1920, III, 158.)
- Verzár, F., Zur Frage des Nachweises der Permeabilitätsänderung des Nerven bei Narkose und Erregung. (Biochem. Zeitschr. 107, 98, 1920.)
- u. R. Beck, Die Aenderung der Aussalzbarkeit von Bakterien der Typhusgruppe durch verschiedene Verhältnisse. (Biochem. Zeitschr. 107, 81, 1920.)
- Wodtke, G., Zur Methodik der sero-diagnostischen Luesreaktion nach Sachs und Georgi. (Münch. med. Wochenschr. 67, 419; C. 1920, IV, 32.)
- X. Technik.**
- b) Metallurgie**
- Andrew, J. H., Einige Bemerkungen zur Theorie der Okklusion von Gasen in Metallen. (Trans. Faraday Soc. 14, 232, 1919; C. 1920, III, 294.)
- Alpha-Naphthol und Xylidinmischung als Flotationsmittel. (Chem. Metallurg. Eng. 21, 565, 1919; C. 1920, II, 667.)
- Barber, L. F., Flotationspraxis im Swanseagebiet. (Eng. Min. Journ. 109, 845; C. 1920, IV, 125.)
- Bronckart, F., Die Flotation von Mineralien. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 31, 5; C. 1920, II, 729.)
- Buchner, G., Die Metallfärbungen und die elektrolytischen, sogenannten galvanischen Metallniederschläge in ihren Beziehungen zu kolloidchemischen Vorgängen mit einem Hinweis auf japanische Färbungsverfahren. (Metall 1920, 61; C. 1920, II, 742.)
- Campbell, Ed. D., Untersuchungen über die Konstitution des Stahls. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5, 426, 1919; C. 1920, II, 597.)
- Coghill, W. H., u. C. O. Anderson, Ueber die Molekularphysik der Mineral-Flotation. (Journ. of physical Chemistry 22, 237, 1918.)
- Czochralski, J., Grundprinzipien der technologischen Kornverfeinerung. (Forschungsarbeit a. d. Geb. d. Ingenieurw., Sonderreihe M 1919, 1, 3; C. 1920, IV, 130.)
- Desch, C. H., Einfluß der Oberflächenspannung auf die kristallinische Form. (Metallurg. and Chem. Eng. Newyork 21, 773, 1919.)
- Die Wirkung der Oberflächenspannung auf die kristallinische Form. (Chem. Metallurg. Eng. 21, 773, 1919; C. 1920, I, 666.)
- Ellis, O. W., Die Theorie der amorphen Phase und ihre Anwendungen. (Metal Ind. [London] 16, 425; C. 1920, IV, 253.)
- Freundlich, H., Kapillarchemische Schlammverfahren. (Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 171; C. 1920, IV, 286.)
- Macco, A., Vorläufige Mitteilungen über praktische Ergebnisse der bisherigen Erzflotation in Deutschland. (R. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute in Hamburg vom 19. - 22. Juni 1920; Chem.-Ztg. 44, 500, 1920.)
- Melcher, A. F., Bestimmung des Porenraumes von Oel- und Gassanden. (Mining and Metallurgy 1920, Nr. 160, 31; C. 1920, IV, 350.)
- Mewes, W. C., Beiträge aus der Praxis der Schwimmverfahren. (Metall u. Erz 17, 274; C. 1920, IV, 286.)
- Nathansohn, Neue Ergebnisse über die Rolle der Schutzkolloide bei der Naßaufbereitung. (R. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute in Hamburg vom 19. bis 22. Juni 1920; Chem.-Ztg. 44, 499, 1920.)
- Oliver, Ch. E., Flotation von Molybdänit. (Eng. Min. Journ. 119, 840; C. 1920, IV, 125.)
- Rawdon, H. S., Interkristallinischer Bruch von Blei. (Mining and Metallurgy 1920, Nr. 158, Abschn. 7, 1; C. 1920, III, 273.)
- Robie, Ed. H., Die Verwendung von Naphthylamin und Xylidin bei der Flotation. (Eng. Min. Journ. 103, 730, 1919; C. 1920, II, 667.)
- Schulz, E. H., Ueber Seigerungen. (Metall 1920, 4; C. 1920, II, 534.)
- Siemens & Halske A.-G., Verfahren zur elektrolytischen Raffination zinnhaltiger Legierungen. D. R. P. 319384, Kl. 40c vom 27. 3. 1917, ausg. 28. 2. 1920; C. 1920, II, 730.
- Smalley, O., Konstitution und Einfluß dendritischer Struktur in Legierungen. (Journ. of the Soc. chem. Industry London 37, 191, 1918.)
- Thiel, A., Ueber die vermeintliche Allotropie des Bleis nach Heller. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 1052, 1920.)
- Die Beantwortung der Frage nach den Entstehungsursachen des autogenen Bleibaums. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 1066, 1920.)
- Vageler, P., Die Schwimmaufbereitung vom Standpunkt der Kolloidchemie. (Metall und Erz 17, 113, 1920; C. 1920, IV, 39.)
- c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.**
- Atterberg, G., Gips als Glaser kitt. (Tonind.-Ztg. 44, 871; C. 1920, IV, 410.)
- Berg, R., Beitrag zur Kenntnis der Entglasungserscheinungen und deren Verhütung. (Sprechsaal 53, 19; C. 1920, II, 528.)
- Bertrand, L., u. A. Lanquine, Ueber die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung, der mikroskopischen Struktur und den keramischen Eigenschaften der Tone. (Compt. rend. Soc. de Biol. 169, 1171, 1919; C. 1920, II, 801.)
- Bleiningner, A. V., Die Entwicklung der keramischen Industrien in den Vereinigten Staaten. (Journ. Franklin-Inst. 183, 127, 1917; C. 1920, II, 727.)
- Blount, B., Das Abbinden des Zementes und seine Bedeutung für technische Bauten. (Chem. News 117, 51, 1918; Trans. Faraday Soc. 14, 41, 1919; C. 1920, II, 802.)
- Bock, L., Ueber Bleichromate. (Farben-Ztg. 25, 761; C. 1920, II, 449.)
- Studien über die Konstitution der Ultramarine. (Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 23, 1920; C. 1920, IV, 43.)
- Bowen, N. L., Entglasung von Glas. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 2, 261, 1919; Papers on Optical Glass Nr. 9.)
- Burchartz, H., Die Eigenschaften von Portlandzementen, Eisenportlandzementen, Hochofenzementen und anderen hydraulischen Bindestoffen. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Großlichterfelde 37, 85; C. 1920, II, 741.)

- Cobenzl, A., Von Holz und Lehm. (Chem. Ztg. **44**, 557; C. 1920, IV, 421.)
 — Herstellung und Chemie des Satinweiß. (Chem.-Ztg. **44**, 661, 1920.)
- Deny, E., u. E. H. Lewis, Der Einfluß des Zusatzes geeigneter Schlacke auf die Eigenschaften des Abbindens von Portlandzement. (Trans. Faraday Soc. **14**, 36, 1919; C. 1920, II, 802.)
- Desch, C. H., Der Mechanismus des Vorgangs des Abbindens im Gips und Zement. (Trans. Faraday Soc. **14**, 1, 1919; C. 1919, II, 162; C. 1920, II, 802.)
- Dibdin, W. J., Alter und neuer Mörtel. (Chem. News **117**, 61, 1918; Trans. Faraday Soc. **14**, 31, 1919; C. 1920, II, 803.)
- Endell, K., Ueber kieselsäurereiche und eisenoxydreiche Zemente. (Zement **9**, 349; C. 1920, IV, 282.)
- Gary, M., Feinde des Zementes. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Großlichterfelde **37**, 12, 1919; C. 1920, II, 741.)
 — III. (Schluß-)Bericht über das Verhalten hydraulischer Bindemittel im Seewasser. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Großlichterfelde **37**, 132, 1919; C. 1920, IV, 10.)
- Goldschmidt, V. M., Die weißen Farben in Natur und Technik. (Tidsskrift for Kemi **16**, 270, 1919.)
- Haddon, C. L., Das Abbinden der Kalziumsulfatbindemittel. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 165, 1920.)
- Jackson, H., Einige Probleme des Glases. (Chem. News **120**, 62, 77, 1920; C. 1920, IV, 404.)
- Klein, A. A., Die Zusammensetzung und Erhärtung des Portlandzementes. (Chem. News **117**, 62, 76, 1918; Trans. Faraday Soc. **14**, 14, 1919; C. 1919, II, 162; C. 1920, II, 802.)
- Kohlschütter, V., Der Löschkalk und die Kalkmilch. (Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 181; C. 1920, IV, 37.)
- Kosmann, B., Der Löschkalk und die Kalkmilch. (Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 173; Tonind.-Ztg. **44**, 555, 565, 572, 602, 632, 1920; C. 1920, IV, 37, 122.)
- Kühl, H., Aufgaben der Zement- und Mörtelforschung in Wissenschaft und Technik. (43. ordentl. Generalversammlung des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten in Heidelberg vom 16. 18. Juni 1920; Chem.-Ztg. **44**, 627, 1920.)
- Luckiesh, M., Die physikalischen Grundlagen der Farbentechnologie. (Journ. Franklin-Inst. **181**, 73, 227, 1917; C. 1920, II, 645.)
 — Magnesia im Portlandzement. (Journ. Franklin-Inst. **184**, 435, 1917; C. 1920, II, 639.)
- Mazzetti, C., Das Binden und Erhärten von Portlandzement (Giorn. di chim. ind. **2**, 258; C. 1920, IV, 174.)
- Nacken, R., Ueber die beim Erhitzen von Zementroh-mehlen vor sich gehenden Reaktionen. (43. ordentl. Generalversammlg. d. Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten in Heide berg v. 16. 18. Juni 1920; Chem.-Ztg. **44**, 628, 1920; Zement **9**, 61, 74, 85; C. 1920, II, 591.)
- Oefele, v., Vorschlag für eine neue Porzellanfarbe. (Pharm. Zentralhalle **61**, 129; C. 1920, II, 801.)
- Perrot, G. St. J., u. R. Thiessen, Kohlenschwarz, seine Eigenschaften und Verwendung. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 324, 1920; C. 1920, IV, 279.)
- Pfund, A. H., Die Farben der Perlmutter. (Journ. Franklin-Inst. **183**, 453, 1917; C. 1920, I, 686.)
 — Die Deckkraft weißer Pigmente u. d. Farben. (Journ. Franklin-Inst. **188**, 675, 1919; C. 1920, II, 645.)
- Pomeranz, H., Die Pigmentfarben im Druck. (Zeitschr. f. ges. Textilind. **23**, 175; C. 1920, IV, 181.)
- Rankin, G. A., Das Abbinden und Erhärten des Portlandzementes. (Chem. News **117**, 52, 1918 und Trans. Faraday Soc. **14**, 23, 1919; C. 1919, II, 162; C. 1920, II, 802.)
- Rhodin, J. G. A., Ist das Abbinden des Zementes vorwiegend ein physikalischer oder ein chemischer Vorgang? (Trans. Faraday Soc. **14**, 29, 1919; C. 1919, II, 746; C. 1920, 802.)
- Rubinstein, H., Untersuchungen über Beziehungen zwischen Schwerschmelzbarkeit und Plastizität der Tone unter besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an Aluminiumoxyd und Alumin umhydroxyd. (Kommissionsverlag d. Tonind.-Ztg. Berlin NW 21.)
- Schott, E., Die Gewinnung von Kali bei der Zementfabrikation. (Zement **9**, 381, 393; C. 1920, IV, 364.)
- Waeser, B., Ueber eine elektrolytische Methode, um die Wirkung abbinde- und erhärtungsverzögernd wirkender Salze auf Portlandzement zu studieren. (Zement **9**, 270, 282; C. 1920, IV, 283.)
- West, P. C. H., Der Einfluß des Zusatzes von Schlacke zu Portlandzement. (Trans. Faraday Soc. **14**, 44, 1919; C. 1920, II, 802.)

d) Photographie.

- Hodgson, M. B., Die physikalischen Kennzeichen der elementaren Körner einer photographischen Platte. (Journ. Franklin-Inst. **184**, 705, 1917; C. 1920, II, 675.)
- Jones, L. A., u. R. B. Wilsey, Die spektrale Selektivität photographischer Niederschläge. I. Theorie, Nomenklatur und Methoden. (Journ. Franklin-Inst. **185**, 231, 1918; C. 1920, II, 675.)
- Lobel, L., Kolloides Silber, Bildung in photographischen Entwicklern und Vermeidung derselben. (Bull. Soc. Franç. Phot. **7**, 21, 1920.)
- Lüppo-Cramer, Aus der photographischen Kolloidchemie. (Photogr. Ind. 1919 u. 1920)
 — Die Bildentstehung auf der photographischen Platte. (Naturwissenschaften **8**, 43; C. 1920, II, 476.)
- Mees, C. E. K., Photomikrographien in Farben. (Journ. Franklin-Inst. **184**, 311, 1917; C. 1920, II, 676.)
- Mente, O., Von der direkten zur indirekten Schwefel-tonung und ihren Abarten. (At. Phot. **27**, 2, 1920.)
- Neil Mc Arthur, D., u. A. W. Stewart, Ein neues photographisches Phänomen. (Journ. Chem. Soc. London **115**, 973, 1919; C. 1920, II, 712.)
- Nietz, A., u. K. Huse, Die Erzeugung von Sepiatönen durch direkte Tönung. (Journ. Franklin-Inst. **184**, 443, 1917; C. 1920, II, 676.)
- Renz, C., Zur Photochemie des Thallochlorids. (Helv. chim. Acta **2**, 704, 1919; C. 1920, I, 604.)
- Sheppard, S. E., u. G. Meyer, Chemische Induktion bei photographischer Entwicklung. I. Induktion und der Watkinsfaktor. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 689, 1920; C. 1920, IV, 312.)
- Wurm u. Reithmayer, Zur Theorie des Oelpigment-verfahrens. (Phot. Rundsch. **57**, 29, 1920.)

e) Färberei.

- Fort, M., Die Theorie des sauren Färbepades. (Journ. Soc. Dyers Colourists **34**, 124 u. 127, 1918.)
 — Kolloidchemie und die Absorption von Säuren durch Wolle. (Journ. Soc. Dyers Colourists **35**, 280, 1919; **36**, 78; C. 1920, II, 448; C. 1920, IV, 52.)
- Lubs, H. A., Eine Methode zur Reinigung gewisser Azofarbstoffe. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**, 456, 1919; C. 1920, II, 760.)

- Pomeranz, H., Ueber ergebnislose Versuche. (Färber-Ztg. 31, 97; C. 1920, IV, 135.)
- Ritchie, E. J., Temperaturkontrolle beim Schlichten. (Chem. Engin. 27, 303, 1919; C. 1920, II, 611.)
- Winter, A., Verwendung mineralischer und organischer Säuren in der Färberei. (Färber-Ztg. 31, 29; C. 1920, II, 448.)
- f) Gerberei.*
- Abgeänderter und angenommener Bericht der Kommission für Vorschläge mit Bezug auf die Verfahren zur Untersuchung von Gerbmitteln. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 12; C. 1920, IV, 24.)
- Baldracco, G., u. S. Camilla, Das Schüttel- und das Filterverfahren mit Hautpulver bei der Untersuchung von Gerbmitteln. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 201; C. 1920, II, 786.)
- Borgmann, J., Die Chromgerbung, 2. Aufl., von O. Krahner (Berlin 1920). 235 S. mit 28 Fig. Preis M. 18.—
- Bruckhaus, W., Sulfitablauge als Ersatz für Gerbstoffextrakte. (Chem.-techn. Ind. 1920, Nr. 3, 1; C. 1920, II, 469.)
- Carr, O., Bericht über Gerbstoffe. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 41; C. 1920, IV, 24.)
- Clark, A. B., Beizwirkung von Metall-Ferro- und Ferriyanverbindungen. (Journ. of physic. Chem. 21, 776, 1917.)
- Claflin, A. A., Die Schwellwirkung von Lösungen. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 234; C. 1920, IV, 23.)
- Dominicis, A. de, Ueber die biologische Bedeutung der Gerbstoffe. Schwankungen des Tanningehaltes der Kastanienbaumrinde in den verschiedenen Monaten und Jahreszeiten. (Staz. sperim. agrar. ital. 52, 305, 1919; C. 1920, I, 429.)
- Fahrion, W., Zur Theorie der Lederbildung. X. (Collegium 1920, 125; C. 1920, IV, 207.)
- Fischer, E., Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe (1908—1919). Verlag Julius Springer, Berlin. 542 Seiten.
- Freudenberg, K., Ueber Gerbstoffe. 4. D. Peters; Hamameli-Tannin [II]. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 953, 1900.)
- Gayley, G. T., Die Auslaugung des Kastanienholzes. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 344; C. 1920, IV, 208.)
- Gerngroß, O., Die Färbungen tierischer Haut durch o-Vanillin und o-Protocatechualdehyd und die Aldehydgerbung. (Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 136; C. 1920, IV, 208.)
- Formoltitration von Hautpulver und Formaldehydgerbung. (Collegium 1920, 2; C. 1920, II, 710.)
- Krug, W. H., Bericht über Gerbstoffe. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 2; C. 1920, IV, 24.)
- Laskowsky, W., Fortschritte auf dem Gebiete der Stärke- und Gärungsindustrie 1914—1919. (Chem.-Ztg. 44, 462, 478, 505, 1920.)
- Lauffmann, R., Die künstlichen Gerbstoffe und ihre Bedeutung für die Lederindustrie. (Chem. Ind. 43, 235, 245; C. 1920, IV, 208.)
- Laughlin, G. D. Mc, Die Schwellung von geäschter hydratisierter Haut in Gegenwart von Säure oder Alkali. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 228; C. 1920, IV, 23.)
- Moeller, W., Die Sämischerbung. III. (Collegium 1920, 12; C. 1920, II, 710.)
- Die Sämischerbung. IV. (Collegium 1920, 69; C. 1920, II, 786.)
- Moeller, W., Die Aldehydgerbung. V. (Collegium 1920, 185; C. 1920, IV, 377.)
- Procter, H. R., Kolloidchemie der Gerberei. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 14, 278, 1919.)
- Thomas, A. W., Bestimmung der Schwefelsäure im Leder. (Hide and Leather 59, Nr. 18, 101; C. 1920, IV, 102.)
- M. E. Bladwin u. M. W. Kelly, Der Zeitfaktor bei der Adsorption der Bestandteile von Chrombrühen durch Hautsubstanz. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 147; C. 1920, IV, 24.)
- Wiley, H. W., u. W. H. Krug, Ein Vergleich zwischen dem internationalen Filterglockenverfahren und dem offiziellen Hautpulververfahren. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 51; C. 1920, IV, 57.)
- Wilhelm, Die synthetischen Gerbstoffe. (Kunststoff 10, 13; C. 1920, II, 711.)
- Wilson, J. A., Theorie und Praxis der Lederchemie. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 1919, 93.)
- Pflanzliche Gerbung als ein kolloidchemischer Prozeß. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 374; C. 1920, IV, 207.)
- u. Ed. A. Gallun, Die Verzögerung der Chromgerbung durch Neutralsalze. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 273; C. 1920, IV, 207.)
- u. E. J. Kern, Der wahre Gerbwert der pflanzlichen Gerbmittel. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 295; C. 1920, IV, 209.)
- Wood, J. T., Leder und Leim. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 14, 179, 1919.)
- g) Kautschukchemie.*
- Bedford, C. W., u. W. Scott, Reaktionen der Beschleuniger während der Vulkanisation. (India Rubber Journ. 59, 277; C. 1920, II, 603.)
- Bruni, G., Ueber die Möglichkeit der Herstellung von synthetischem Kautschuk aus Petroleum. (Giorn. di Chim. ind. 1, 215, 1919; C. 1920, IV, 89.)
- Dubosc, A., Die natürlichen und die künstlichen Kautschuks. (Caoutchouc et Guttapercha 17, 10287, 1920.)
- Eaton, B. J., u. F. W. F. Day, Experimente über das Altern von vulkanisiertem Para-Plantagenkautschuk. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 339, 1919; C. 1920, II, 694.)
- Epstein, S. W., u. B. L. Gonyo, Studien über die Extraktion von Vulkanisat durch verschiedene Lösungsmittel. (India Rubber Journ. vom 3. April 1920, 19; Gummi-Ztg. 34, 891, 1920.)
- Gaspari u. Porritt, Theorie der Vulkanisation. (Caoutchouc et Guttapercha 17, 10277; C. 1920, IV, 17.)
- Henri, V., Studie über die Zugfestigkeit von durch Koagulation des Milchsafftes erhaltenem Kautschuk. (Caoutchouc et Guttapercha 17, 10196; C. 1920, II, 602.)
- Kratz, G. D., A. H. Flower u. C. Coolidge, Die Wirkung gewisser organischer Beschleuniger bei der Vulkanisation von Kautschuk. (India Rubber Journ. 59, 1041; C. 1920, IV, 139.)
- Menghi, G., Der synthetische Kautschuk in Deutschland während des Krieges. (Giorn. di Chim. ind. 1, 256, 1919; C. 1920, IV, 89.)
- Neue Verbesserungen auf dem Gebiete der Kolloidchemie. Mineralische Kolloide als Kautschukdrogen. (India Rubber Journ. 59, 369; C. 1920, II, 695.)
- Peachey, S. J., Ein neues Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk. (India Rubber Journ. 59, 1195; C. 1920, IV, 183.)

- Repony, D., Entfernung der Lösungsmittel von getauchten Kautschukwaren. (India Rubber Journ. 59, 257; C. 1920, II, 603.)
- Schidrowitz, P., u. H. A. Goldsbrough, Studien über die Vulkanisation. A. Die Zugfestigkeitskurve des Kautschuks. 1. Die Natur der Zugfestigkeitskurve (von E. Hatschek u. H. A. Goldsbrough). (Journ. Soc. Chem. Ind. 33, 347, 1919; C. 1920, II, 695.)
- Seidl, E., Vulkanisation und Depolymerisation. (Gummi-Ztg. 34, 797; C. 1920, IV, 182.)
- Stevens, H. P., Die Natur der Vulkanisation. 1. Teil. Die Verbindung des Schwefels mit Kautschuk. (Caoutchouc et Guttapercha 17, 10291; C. 1920, IV, 17.)
- Aufbewahrung von vulkanisiertem Kautschuk. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 251, 1920.)
- Twiss, D. F., u. S. A. Brazier, Die Beschleunigung der Vulkanisation. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 125; C. 1920, IV, 411.)
- Vernet, G., Ueber die Ursachen der natürlichen Koagulation des Milchsafes von Hevea brasiliensis. (Caoutchouc et Guttapercha 17, 10193; C. 1920, II, 602.)
- Vries, O. de, Untersuchungen über verschiedene Koagulationsmittel. (India Rubber Journ. 60, 82; C. 1920, IV, 344.)
- h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebmittel.*
- Andés, L. E., Leimgallerten. (Neueste Erfindungen 46, 493; C. 1920, II, 777.)
- Butterman, S., Der Einfluß der Herstellungsmethode auf die Verwendung von Kasein zur Anfertigung von Leim. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 141, 1920; C. 1920, IV, 45.)
- Bhl., Neue Verfahren zur Gewinnung von Klebstoff, sowie von Bohr-, Schmier- und Drehöl aus Sulfitaablage. (Papierfabr. 18, 303; C. 1920, IV, 96.)
- Chemische Fabrik Bannewitz, Orloff Hansen, Bannewitz b. Dresden. Verfahren zur Herstellung von Leim (D. R. P. 317673, Kl. 22i v. 17. 4. 1917, ausg. 23. 12. 1919; Zus.-Pat. zu Nr. 316324; C. 1920, II, 346; C. 1920, II, 450.)
- Franz, H., Versuche mit Warm- und Kaltleim. (Dingler's Polytechn. Journ. 33, 136; C. 1920, IV, 410.)
- Hafen, S., Die während des Krieges patentierten und bisher bekannt gewordenen Erfindungen auf dem Gebiete der Kitt-, Leim- und Klebmittelfabrikation. (Kunststoffe 9, 129 u. 146, 1919.)
- Malcolmson, J. D., Eine kolloide Methode zur Vergrößerung des Volumens von Wasserglas zu Klebzwecken. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 174, 1920; C. 1920, IV, 45.)
- Nagel, Zur Untersuchung stärkehaltiger Kleister und Leime. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 43, 129; C. 1920, IV, 46.)
- Nuttall, W. H., Die befeuchtende Kraft und ihre Beziehung zur Industrie. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 67; C. 1920, IV, 115.)
- Rudeloff, M., Untersuchungen von Tischlerleim. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Großlichterfelde 37, 33, 1919; C. 1920, IV, 226.)
- Stern, E., Ueber vegetabilische Holzleime. (R. Hauptvers. d. Vereins Deutsch. Chemiker vom 8. bis 12. Sept. 1920 in Hannover; Chem.-Ztg. 44, 691, 1920.)
- Waters, C. E., u. J. B. Tuttle, Qualitative Prüfung von Gummiarabikum und seine quantitative Bestimmung. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 8, 413, 1916; C. 1920, IV, 226.)
- i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.*
- Andés, L. E., Kunstgummi. (Kunststoffe 9, 259, 285, 1919.)
- Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung chlorierter Naphthalinderivate von wachartiger Beschaffenheit. (D. R. P. 319253, Kl. 12o vom 21. 10. 1916, ausg. 25. 2. 1920; C. 1920, II, 692.)
- Cross u. Bevan, Chloroform- und azetonlösliche Zelluloseazetate. (Journ. Soc. Dyers Colourists 36, 19; C. 1920, II, 542.)
- Fleming, N., u. A. Ch. Thaysen, Ueber die Zerstörung der Baumwolle bei feuchter Lagerung. (Biochem. Journ. 14, 25, 1920; C. 1920, II, 672.)
- Gibson, W. H., u. R. Mc Call, Viskosität der Nitrozelluloselösungen in Aetheralkohol. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 172, 1920.)
- Klason, P., Ueber Lignin und Lignin-Reaktionen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 706; C. 1920, III, 97.)
- Knecht, E., u. F. V. Fernandes, Bestandteile von Rohbaumwolle. (Journ. Soc. Dyers Colourists 36, 43; C. 1920, II, 732.)
- Mork, H. S., Die Chemie der Zellulose und ihre wichtigen industriellen Anwendungen. (Journ. Franklin-Inst. 184, 353; C. 1920, II, 651.)
- Sammis, J. L., Eine Verbesserung bei der Kaseindarstellung. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11, 764, 1919; C. 1920, IV, 137.)
- Scherer, P., Das Kasein. Dessen Zusammensetzung, Eigenschaften, Herstellung und Verwertung. (2., vermehrte Aufl. [Wien 1919], 318 S. mit 14 Fig. Preis M. 7.50.)
- Schwalbe, C. G., Chemische Vorgänge bei der Stoffmahlung im Holländer. (R. Hauptvers. d. Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker zu Weimar 6. Mai 1920; Chem.-Ztg. 19.0, 458; Wochenbl. f. Papierfabr. 51, 1486; C. 1920, IV, 195.)
- Die chemischen Eigenschaften der Holzzellstoffe. (Wochenbl. f. Papierfabr. 49, 848, 904, 952, 1918; Papierztg. 43, 686, 711, 1918; C. 1920, II, 614.)
- Ueber Zellstoffchleime, ein Beitrag zur Kenntnis der Beizsalzspaltung durch Zellulose. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 355, 1919; C. 1920, II, 692.)
- u. E. Becker, Zur Reinigung von Zellstoffen: Die Einwirkung der alkalischen Erden auf deren Inkrusten und auf Hydro- und Oxyzellulosen. (Journ. f. prakt. Chem. 100, 19; C. 1920, IV, 95.)
- Traquair, J., Die kolloide Harzfällung im Holländer. (Papierfabr. 18, 529; C. 1920, IV, 259.)
- Wagner, K., Ueber die Wirkung der atmosphärischen Einflüsse auf Wolle und Tuche. (Färberztg. 31, 52; C. 1920, II, 673.)
- Zellkoll G. m. b. H., Leimung mit Zellkoll-Amal. (Zu einem Aufsatz in Papierfabr. 17, 788; C. 1919, IV, 838; Papierfabr. 17, 987; C. 1919, IV, 1063.)
- k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel usw.*
- Boys, C. V., Die Theorie und Praxis des Schmierens. (Journ. Soc. Chem. Ind. 3, 78; C. 1920, IV, 201.)
- Conradson, P. H., Emulsionierung von mineralischen Leuchtölen. Apparat und Prüfungsmethode. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 9, 166, 1917; C. 1920, IV, 307.)
- Deeley, R. M., Öeligkeit und Schmierbarkeit (Auszug). (Engineering 108, 788, 1919; C. 1920, II, 513.)

- Desmarests, M., Kolloider Brennstoff. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **31**, 146; C. 1920, IV, 232.)
- Eisenstein, A., Temperaturbeständige Öle und Fette, sowie Einiges über Erstarren und Schmelzen. (Oel- u. Fettind. **1**, 499, 527, 548, 573, 1919; C. 1920, II, 811.)
- Ein neuer flüssiger Brennstoff. (Engineering **109**, 577; C. 1920, IV, 300.)
- Fritz, F., Zum Trockenprozeß des Linoleums. (Kunststoffe **9**, 253, 1919.)
- Ueber Kolophoniumlösungen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **27**, 51; C. 1920, II, 807.)
- Gardner, H. A., Veränderungen bei Ölen durch das Lagern. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**, 759, 1919; C. 1920, II, 707.)
- Gill, A. H., Mitteilungen über Oelpfungen. 1. Aus-salzprobe der Seifen. (Journ. Ind. and Eng. Chem. **9**, 136, 1917; C. 1920, IV, 345.)
- Herschel, W. H., Der Widerstand eines Oels gegen Emulsionierung. (Journ. Franklin-Inst. **183**, 231, 1917; C. 1920, II, 610.)
- Holde, D., Ueber Oberflächenspannungsversuche auf dem Oelgebiete. (R. Hauptvers. d. Vereins Dtsch. Chemiker vom 8.—12. Sept. 1920 in Hannover; Chem.-Ztg. **44**, 712, 1920.)
- Ueber einige Laboratoriums-Beobachtungen, II. (Seifenfabrikant **40**, 113; C. 1920, II, 770.)
- Mościcki, J., u. K. Kling, Ueber wässrige Oel-emulsionen und ihre Trennung. (Metan **1**, 121, 1917; C. 1919, IV, 331.)
- Pomeranz, H., Ueber Emulsionen. (Seifensied.-Ztg. **47**, 401, 1920.)
- Schwedhelm, H., Die Berechnung der Zähigkeit von Mischungen zweier verschieden zäher Mineral-öle aus der Zähigkeit ihrer Komponenten. (Chem.-Ztg. **44**, 638, 1920.)
- Sherrick, J. L., Oelfeldemulsionen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 133, 1920; C. 1920, IV, 56.)
- Wells, H. M., u. J. E. Southcombe, Die Theorie und Praxis des Schmierens: Der „Keim“vorgang. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 51; C. 1920, IV, 200.)
- White, A. G., u. T. W. Price, Die Bestimmung der Entflammungstemperatur nach der Seifenblasen-methode. (Journ. Lond. Chem. Soc. **115**, 1248, 1919; C. 1920, II, 578.)
- l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.*
- Fornet, A., Ueber den Einfluß und die Wirkung ver-schieden großer Mengen Hefe bei Weizengebäcken. (Zeitschr. f. ges. Getreidewes. **11**, 63, 1919; C. 1920, II, 607.)
- Hartmann, W., Ueber Gärversuche mit Zuckerrüben. (Zeitschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **38**, 287, 1919; C. 1920, II, 455.)
- Laskowsky, W., Fortschritte auf dem Gebiete der Stärke- und Gärungsindustrie 1914—1919. (Chem. Ztg. **44**, 497, 1920.)
- Lintner, C. J., Grundriß der Bierbrauerei. (5., neu-bearbeitete Aufl. [Berlin 1920], 186 S. mit 37 Fig. Preis M. 9.—.)
- Lüers, H., Probleme der Brauereichemie. (Zeitschr. f. ges. Brauwesen **43**, 33, 41; C. 1920, IV, 89.)
- u. A. Baumann, Beiträge zur Analyse der Hopfen-bittersäuren und zur Kenntnis ihrer Veränderungen während des Hopfenkochprozesses. (Zeitschr. f. ges. Brauwesen **43**, 65, 73, 81, 89, 97; C. 1920, IV, 143.)
- Lüers, H., K. Geys u. A. Baumann, Zur Kenntnis des Bierschaumes. (Zeitschr. f. ges. Brauwesen **43**, 185, 193, 201, 1920.)
- Müller, Askan, Ueber künstliches Schäumen zur Beförderung des Saftumlaufes in Verdampfapparaten und die dazu erforderliche Einrichtung. (Zeitschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **44**, 231; C. 1920, IV, 294.)
- Roeder, G., Zur Bestimmung der Fa-bentiefe opal-isierender Würzen. (Zeitschr. f. ges. Brauereiwesen **43**, 156; C. 1920, IV, 188.)
- Sherman, H. C., u. F. Walker, Der Einfluß von Asparaginsäure und Asparagin auf die Enzym-hydrolyse der Stärke. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1866, 1919; C. 1920, I, 657.)
- Svanberg, O., Ueber die Optimalbedingungen der Milchsäurebakterien vom Typus *Streptococcus lactis*. (Zeitschr. f. techn. Biol. **7**, 129; C. 1920, I, 656.)
- Windisch, W., u. V. Bermann, Ueber die Be-dingungen für das Schäumen der Bierwürze. (Wochenschr. f. Brauerei **37**, 109, 121, 129, 137, 145, 153; C. 1920, IV, 48.)
- u. W. Dietrich, Ueber Veränderungen der Titra-tionsazidität, Oberflächenspannung und Farbe von Würze und vergorener Würze durch fraktionierte Ultrafiltration. (Biochem. Zeitschr. **105**, 96, 1920.)
- Zahm, E., Die Sterilisation des Bieres durch Filtra-tion. (Journ. Franklin-Inst. **183**, 388, 1917; C. 1920, II, 607.)
- m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.*
- Abel, J., Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Weizenmehl in Gemischen mit Roggen- und Gerstenmehl. (Zeitschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genuß-mittel **39**, 44, 1920; C. 1920, II, 811.)
- Brenner, M., Physikalisch-chemische Studien am Liquor Aluminii acetici. (Pharm. Ztg. **65**, 502; C. 1920, IV, 378.)
- Campbell, C. H., Gelee. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 558, 1920; C. 1920, IV, 347.)
- Caron, v., Backfähigkeit und Protein. (Dtsch. Landw. Presse **46**, 9; Zentralbl. f. Agrik.-Chem. **48**, 389, 1919; C. 1920, IV, 143.)
- Chorower, Ch., Verschiedenes Verhalten der Kasein-arten (Kuh- und Ziegenkasein) in bezug auf Viskositätsbildung. I. Kuhkasein. (Chem.-Ztg. **44**, 605, 1920.)
- Verschiedenes Verhalten der Kaseinarten (Kuh- und Ziegenkasein) in bezug auf Viskositätsbildung. II. Ziegenkasein. (Chem.-Ztg. **44**, 613, 1920.)
- Claassen, H., Mikro-kopische Untersuchungen über Scheidung und Saturation. (Zeitschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1920, 203; C. 1920, IV, 294.)
- Cruess, W. V., u. J. B. Mc Nair, Geleeuntersuchungen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **8**, 417, 1916; C. 1920, IV, 227.)
- Eichwald, E., Kolloidchemische Betrachtungen zur Reduktaseprobe der Milch. (Zeitschr. f. Untersuch. Nahrsg.- u. Genußmittel **38**, 359, 1919; C. 1920, II, 564.)
- Einige Probleme der Margarineindustrie. (Chem.-Ztg. **44**, 179; C. 1920, II, 765.)
- Fornet, A., Die Beurteilung des Brotes auf Grund der während des Krieges gemachten Erfahrungen. (Zeitschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **39**, 33, 1920; C. 1920, II, 849.)
- Goss, B. C., Adsorption von Zinn durch Proteine und ihr Verhältnis zur Lösung von Zinn in Konserven.

- (Journ. Ind. and Engin. Chem. 9, 144, 1917; C. 1920, IV, 258.)
- Großfeld, J., Das Spontanerum der Milch bei der Beurteilung von Milchfälschungen. (Zeitschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 39, 140; C. 1920, IV, 347.)
- Hankóczy, E. v., Apparat für Kleberbewertung. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen 12, 57; C. 1920, IV, 293.)
- Harvey, R. B., Die Beziehung zwischen der Gesamtazidität, der Konzentration der Wasserstoffionen und dem Geschmack der sauren Lösungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 712; C. 1920, III, 29.)
- Herter, W., Die Krankheit des „fadenziehenden Brotes“ und seine Verhütung. (Angew. Botanik 1, 112, 1919; C. 1920, II, 697.)
- Hornby, A. J. W., Pektine bei verschiedenen Pflanzen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 246, 1920.)
- Jordan, H., Die Kartoffeltrocknung in Deutschland. Technisch und volkswirtschaftlich gewürdigt. (Gesundheitsingenieur 43, 41, 123, 133, 148; C. 1920, IV, 144.)
- Keefer, N. D., Adsorption von Pepsin durch Holzkohle. (Amer. Journ. Pharm. 92, 160; C. 1920, IV, 379.)
- Kondö, M., Untersuchungen über das Volumgewicht des enthülsten Reiskornes (Gemmai). (Ber. d. Oehara-Inst. f. landwirtschaftl. Forsch. 1, 1, 219, 1917; C. 1920, IV, 295.)
- Langworthy, C. F., u. H. J. Deuel, Die Wirkung des Mahlens auf die Verdaulichkeit von Grahammehl. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5, 514, 1919; C. 1920, I, 845.)
- Laupper, G., Die neuesten Ergebnisse der Heubrandforschung. (Landwirtschaftl. Jahrb. d. Schweiz 1920, 1—49. Luzern, Druck von Keller & Co.)
- Lenk, E., Eubaryt, ein neues Kontrastmittel für Röntgenuntersuchung. (Münch. med. Wochenschr. 67, 786; C. 1920, IV, 357.)
- Liverseege, J. F., u. A. W. Knapp, Die Einwirkung von Wasser auf Blei. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39 [I] 27, 1920; C. 1920, I, 769.)
- Lucius P. Brown, Verluste an Lebensmitteln. (Journ. Franklin-Inst. 185, 585, 1918; C. 1920, II, 743.)
- Martin, F. J., Eigenschaften, welche die „Stärke“ von Weizenmehlen beeinflussen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 246, 1920.)
- Maue, G., Verfälschter Liquor Aluminii subacetici. (Pharm. Ztg. 65, 47, 250, 1920.)
- Mohs, K., Ueber das Humphries'sche Verfahren. Eine kolloidchemische Studie. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen 12, 89; C. 1920, IV, 393.)
- Müller, Ch., Kolloidwasser, scheinbarer und wirklicher Saftgehalt und Mischungskoeffizient. (Bull. Ass. Chim. de Sucr. et Dist. 37, 118, 1919; C. 1920, II, 697.)
- Neumann, M. P., Zur Kolloidchemie des Brotes. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen 12, 8; C. 1920, IV, 49.)
- R. O., Die im Kriege 1914—1918 verwendeten und zur Verwendung empfohlenen Brote, Brotersatz- und Brotstreckmittel unter Zugrundelegung eigener experimenteller Untersuchungen. Zugleich eine Darstellung der Brotuntersuchung und der modernen Broitfrage. (Berlin 1920, VII, 304; C. 1920, III, 167.)
- Oppenheimer, C., Ueber die Konservierung von Blut. (Biochem. Zeitschr. 105, 145, 1920.)
- Os, D. van, Die Wertbestimmung der Entfärbungskohle. (Pharm. Weekbl. 57, 693, 1920.)
- Rabe, F., Ueber verfälschten Liquor Aluminii acetici. (Pharm. Ztg. 65, 199, 1920.)
- Rapp, Ueber eine neue, für die Praxis ausgearbeitete Methode zur Inhaltsbestimmung der Alkaloide des Arzneibuches, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung von Morphin im Opium und dessen Präparaten. (Apoth.-Ztg. 35, 17, 1920.)
- Roon, L., u. R. E. Oesper, Beitrag zur Theorie der Emulsionierung auf Grund pharmazeutischer Praxis. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 9, 156, 1917; C. 1920, IV, 311.)
- Rubehn, M., Die Kartoffelstärkegewinnung durch Stärkeabziehverfahren. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 43, 44; C. 1920, II, 606.)
- Schulte, M. J., Die Goldzahl und ihre Bedeutung für die Prüfung der Gelatine, besonders bezüglich der Sterilisationsmethoden für Gelatinelösungen zum Injizieren. (Pharm. Weekbl. 57, 822, 1919; C. 1920, IV, 380.)
- Utz, Der Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch durch die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1920, Heft 10.)
- Verarbeitung durch langes Lager, Erfrieren, Auftauen usw. verdorbener Rüben. (Zeitschr. Zuckerind. Nechoslov. Rep. 1, 161, 172, 1920.)
- Waguet, P., Die wissenschaftlichen Grundlagen des Milchgewerbes. II. Die Butter. (Rev. des produits chim. 23, 62; C. 1920, IV, 190.)
- Die wissenschaftlichen Grundlagen des Milchgewerbes. III. (Rev. des produits chim. 23, 115; C. 1920, IV, 191.)
- Wiegner, G., u. H. Mehlhorn, Ueber die Herstellung sogenannter Preßkartoffeln. (Journ. f. Landw. 67, 151, 1919; C. 1920, II, 608.)
- Winckel, M., Aus der Praxis der Nahrungsmittelindustrie und Nahrungsmittelbeurteilung. (Chem.-Ztg. 1920, 397.)
- Woodman, H. E., Bemerkungen zur Isolierung des Milchzuckers aus Molke. (Journ. of agric. science 10, 1; C. 1920, IV, 184.)
- Ziegler, J., Zur Verfälschung von Liquor Aluminii acetici. (Pharm. Ztg. 65, 100, 1920.)

n) Abwässer.

- Eckerlin, Ueber die volumetrische Bestimmung der suspendierten Stoffe im Abwasser. (Hygien. Rdsch. 30, 421; C. 1920, IV, 361.)
- Kausch, Zeolithe und ihre Verwendung zur Wasserreinigung. (Wasser und Gas 10, 425; C. 1920, II, 665.)
- Kammann u. Keim, Erfahrungen mit der biologischen Reinigung sogenannter „Oelwässer“. (Gesundheitsingenieur 43, 245; C. 1920, IV, 78.)
- Winckel, M., Der Schlick und seine Verwertung. (Mitt. d. Dtsch. Landw. Ges. 1918, Stück 51; Zentralblatt f. Agrik.-Chem. 48, 379, 1919; C. 1920, IV, 146.)

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbildung, Zerkleinern, Rauchfrage.

- Block, B., Geschichtliches über Kristallisation. (R. 30. Hauptversammlg. d. Vereins Dtsch. Zuckertechn. zu Magdeburg am 19. und 20. Mai; Chem.-Ztg. 1920, 426.)
- Bradley, A. B., Pflanzliche Kohlen zum Entfärben. Die Umstände, die die Wirkung der Entfärbung beherrschen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 396, 1919; C. 1920, II, 569.)

- Claassen, H., Mikroskopische Untersuchungen über Scheidung und Saturation. (Zeitschr. Zuckerind. 70, 203, 1920.)
- Faber, H. B., Gewerbliches Filtrieren. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 21, 1920; C. 1920, II, 737.)
- Fischer, H., Technologie des Scheidens, Mischens und Zerkleinerns. (Leipzig 1920, 340 S. mit 376 Fig. Preis M. 40.—)
- Micksch, K., Wie arbeitet ein Schnellfilter? (Papierfabr. 18, 179; C. 1920, II, 665.)
- Müller, A., Ueber das Schäumen der Säfte und dessen Verhütung. (Zeitschr. f. Zuckerind. d. Tschechoslov. Rep. 41, 113; C. 1920, II, 606.)
- Nuttall, W. H., Das Netzungsvermögen und seine Beziehung zur Industrie. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 67, 1920.)
- Phalen, W. C., Die Vorbehandlung von Fullererde. (Chem. Metallurg. Engin. 21, 469, 1919; C. 1920, II, 527.)
- Taggart, A. F., Schlämmen. (Journ. Franklin-Inst. 189, 485, 1920; C. 1920, IV, 286.)

Bücherbesprechungen.

Kolloidchemie. Ein Lehrbuch. Von R. Zsigmondy. 3. Auflage, vermehrt und umgearbeitet. Mit einem Beitrag: Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittelst Röntgenstrahlen. Von P. Scherrer. 429 Seiten mit 7 Tafeln und 58 Figuren. (Verlag Otto Spamer, Leipzig 1920.) Preis geheftet M. 84.—, gebunden M. 100.—.

Charakter und Vorzüge des Zsigmondy'schen Lehrbuches dürften den Lesern der „Kolloid-Zeitschrift“ so wohl bekannt sein, daß der Hinweis auf eine inzwischen erschienene 3. Auflage hier genügt. Gegenüber der 2. Auflage ist der Umfang um 1—2 Bogen vermehrt. Im wesentlichen wird diese Erweiterung gegeben durch ein besonderes Kapitel von P. Scherrer über die Röntgenanalyse von Kolloidteilchen. Bekanntlich haben diese interessanten Untersuchungen ergeben, daß z. B. in getrocknetem oder niedergeschlagenem kolloiden Gold Kriställchen von derselben Elementarstruktur vorhanden sind, wie sie die Röntgenanalyse bei großen Goldkristallen zeigt. Auch eine neue Schätzungsmethode der Teilchengröße ist auf diesem Wege möglich geworden und hat (wenigstens in dem bisher untersuchten Falle) gute Uebereinstimmung mit der Teilchengröße ergeben, die man aus osmotischen Druckmessungen ableiten kann. Diese Uebereinstimmung ist sehr bemerkenswert; hoffentlich kann sie auch in anderen Fällen bestätigt und erweitert werden. Schade ist, daß die Röntgenmethode vorläufig nicht auf verdünnte flüssige Sole, sondern nur auf hochkonzentrierte feste Pulver, bzw. auf Sole mit festem Dispersionsmittel anwendbar ist, ferner nur dann zur quantitativen Teilchengrößen-Bestimmung benutzt werden kann, wenn es sich um monodisperse Systeme handelt. Wenn schon man bei reversiblen oder resolublen Gelpulvern durch nachträgliches Auflösen feststellen kann, daß die (stundenlange) Bestrahlung keinen wesentlichen Einfluß ausgeübt hat, so wäre die Möglichkeit einer unmittelbaren Untersuchung der normalen typischen Sole eine offenkundige Verbesserung. Nun, vielleicht finden P. Debye und P. Scherrer auch einen Weg, nicht nur die Elementarstruktur räumlich, sondern auch infolge von Brown'scher Bewegung zeitlich regellos orientierter

Teilchen, wie wir sie in typischen Solen haben, röntgenanalytisch zu untersuchen.

Während die Feststellung der kristallinen Beschaffenheit z. B. von Goldsolen eine schöne Bestätigung der bekannten Anschauungen P. P. v. Weimarn's bedeuten, stimmt nicht mit dieser Auffassung die Tatsache überein, daß frische Kieselsäuregele, gutes Glas, Gelatine und Kautschuk keine kristallinische Struktur anzeigen. Bei Gelatine kommt P. Scherrer zu dem bemerkenswerten Schluß, daß das Röntgenbild auf das Vorhandensein von zweierlei amorphen Substanzen schließen läßt. „Am wahrscheinlichsten ist wohl die Annahme, daß die Gelatine ein Gemisch von zwei amorphen Substanzen darstellt.“ Der Gedanke liegt nahe, diese „zwei“ Substanzen entsprechend der Auffassung der Gele als emulsoide Entmischungsprodukte mit zwei stark verschiedenen konzentrierten Lösungen ein und derselben Gelatine zu identifizieren. Desgleichen möchte der Berichterstatter für seine Anschauungen die Tatsache buchen, daß erst gealterte und besonders geglähte Kieselsäuregallerten kristalline Struktur zeigen. Es scheint m. a. W., daß auch die Gelbildung der Kieselsäure zunächst einer emulsoiden Entmischung entspricht, und daß erst später, beim Verlust der Ähnlichkeiten mit Gelatinegallerten z. B. in bezug auf Elastizität, Durchsichtigkeit usw. ein Gel von der Zusammensetzung $F + F_1$ entsteht.

Wo. O.

Kieselsäure und Silikate. Von H. Le Chatelier. Uebersetzt von Dr. H. Finkelstein. 458 S. m. 65 Fig. (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1920.)

Der Verfasser des Buches ist bekanntlich nicht nur einer der scharfsinnigsten lebenden theoretischen Physikochemiker Frankreichs, sondern er ist seit seinen Jugendarbeiten in den achtziger Jahren auch Spezialist für die Chemie der hydraulischen Bindemittel. Ein Buch über Kieselsäure und Silikate aus seiner Feder beruht jedenfalls auf ungewöhnlicher Sachverständigkeit und ist des Interesses sicher, wenn es auch schon im Jahre 1913 erschienen ist. Da fernerhin die Kieselsäure seit Graham's Zeiten zu den am eingehendsten studierten Beispielen von Systemen in kolloidem Zustand gehört, so wird auch der Kolloidchemiker vieles für sich finden.

Im einzelnen könnte man zu manchen Ausführungen des Buches korrigierende Bemerkungen machen. Auf S. 6 wird als besonders merk würdig die Leichtigkeit hingestellt, mit der die Kieselsäure den amorphen Zustand annimmt. „Keine zweite anorganische Verbindung zeigt dieses Verhalten in gleichem Maße. Wohl existiert auch die Borsäure in glasiger Form, aber bei dieser ist wieder der kristallisierte Zustand unbekannt, so daß sie sich nicht, wie die Kieselsäure, zur Untersuchung des Uebergangs aus dem amorph-festen in den kristallinischen Zustand eignet.“ Wenn hier nicht ein Versehen des Uebersetzers vorliegen sollte, so ist dieser Satz unverständlich; bekanntlich kristallisiert Borsäure leicht in sechsseitigen monoklinen Schuppen. Auf S. 23 wird angegeben, daß es vielleicht „unmöglich“ ist, wasserhaltige Kieselsäure rein z. B. von Salzsäure oder Alkalisalzen zu erhalten. Dies ist aber bekanntlich schon R. Zsigmondy und Heyer, in neuerer Zeit auch R. Schwarz gelungen. So viel dem Berichterstatter bekannt, heißt der auf S. 26 u. ff. häufig zitierte deutschamerikanische Silikatforscher Hildebrand, aber nicht Hillebrant usw. Daß die neuere deutsche Literatur z. B. über die Kolloidchemie der hydraulischen Bindemittel (W. Michaelis, H. Ambronn, S. Keisermann usw. usw.)

sich nicht berücksichtigt findet, ist für ein französisches Buch so typisch, daß man sich nicht mehr darüber wundert.

Namentlich Spezialisten auf dem Gebiete der hydraulischen Bindemittel werden das Buch mit Interesse und Nutzen, wünschenswerterweise aber auch mit Vorsicht lesen. Wo. O.

Technologie des Scheidens, Mischens und Zerkleinerns. Von Hugo Fischer. 340 Seiten mit 376 Abbildgn. im Text. (Otto Spamer, Leipzig 1920.)

Wer Freude hat an der Betrachtung der physikalischen Kolloidchemie von weiteren Gesichtspunkten aus, wer also z. B. die Beziehungen dieser Wissenschaft anderen Disziplinen gegenüber in Betracht zu ziehen liebt, wer ferner die vielfachen Fäden der allgemeinen Kolloidlehre zu scheinbar weit abgelegenen praktischen Anwendungsgebieten zu verfolgen bestrebt ist, — der wird im vorliegenden Buch außerordentlich viel Freude und Anregung finden. Technisches Scheiden, Mischen und Zerkleinern sind nämlich mit allen ihren technischen Unterarten Vorgänge, die an dispersen Systemen vorgenommen werden oder aber zu solchen führen. In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich bei „Werkstoffen“ dabei um grob disperse Systeme. „Das Scheiden nach der Korngröße oder das Klassieren“ z. B. das Sieben, „das Scheiden nach der Stoffart oder das Sortieren“ z. B. das Klauben, Sedimentieren, Filtrieren, „das Mischen von Werkstoffen“ z. B. durch Schichten, Rühren und Verreiben, „das Zerteilen von Werkstoffen“ z. B. durch Mühlen, bei Flüssigkeiten durch Sieben, durch Streudüsen, Strahlen, Wurfäder usw., — alles dies sind technische Prozeduren an dispersen Systemen. Der Kolloidchemiker sieht hier gewissermaßen in starker Vergrößerung und in dem Riesenmaßstab technischer Vorgänge Erscheinungen, die er auf ultramikroskopischem Gebiete im Laboratorium untersucht. Es sind gleichsam große und einfache Modelle der komplizierteren und vielfach nur indirekt analysierbaren Erscheinungen bei dispersen Systemen von kolloiden Dimensionen. Kapitel wie z. B. das über bestimmte und unbestimmte Zerteilung, Grenzen der Teilbarkeit, Gleichförmigkeit der Teilstücke, Zerkleinerungsgrad, Zerkleinerungsarbeit usw., oder das Kapitel über die stereometrische Beschaffenheit von Filterkörpern bieten dem Kolloidchemiker so viel interessante Analogien, daß man versucht ist, künftig zur Aufklärung besonders kolloid-physikalischer Fragen zunächst jedesmal erst Versuche mit Quarzsand oder mit Schrotkugeln von verschiedener Größe und Mischung anzustellen. Bekanntlich meinte Lord Kelvin, daß ihm eine physikalische Erscheinung erst dann klar sei, wenn er sich von ihr ein mechanisches oder grob sinnliches „Modell“ gemacht hätte. Solche Modelle liefert die hier behandelte Technologie disperser Werkstoffe in großer Fülle und Anschaulichkeit.

Das Buch ist natürlich nicht für den physikalischen Kolloidchemiker, sondern für den Technologen geschrieben. Man wird wohl nicht fehlgehen in der Annahme, in ihm das Resultat einer Lebensarbeit auf einem beneidenswert interessanten Spezialgebiete vor sich zu sehen. Ein jedes derartig wurzelecht gewachsenes Lebenswerk kann auch einem sachlich ferner stehenden Leser in allgemeiner Hinsicht Belehrung geben. Trifft es sich aber, wie im vorliegenden Falle, daß zwei spezielle, für gewöhnlich einander fremde Wissenschaftsgebiete sich tatsächlich begegnen, falls man den Brückenbogen nur weit genug spannt, so

macht das Studium eines solchen Buches doppelte Freude. Wo. O.

Die Kolloidchemie im Chemikerkalender 1921.

Im Jahre 1906 schrieb Jordis das bezeichnende Wort, daß die bisherige Forschung nur auf kristallisierte Stoffe ausgehe, „stößt man auf unkristallisierbare Körper, so wird nach einem Lösungsmittel gesucht, mittelst dessen man Kristalle erzielen kann und findet man es nicht, so erfolgt gewöhnlich der Abbruch der Untersuchung, weil nur unpraktikable Schmierer erhalten werden konnten.“ Auf diesem Standpunkt steht jetzt, 15 Jahre später, der Chemikerkalender für das Jahr 1921, der ja für das gesamte Gebiet der reinen, angewandten, analytischen und physikalischen Chemie einen Tabellschatz darstellen soll.

So findet sich in der ausführlichen chronologischen Tabelle kein einziger Hinweis auf eine kolloidchemische Entdeckung. Der Name des Altmeisters der Kolloidchemie, Graham, ist wohl erwähnt, aber nur mit der Kennzeichnung „Diffusion von Flüssigkeiten“. Namen wie: Jer. Ben. Richter, Selmi, van Bemmelen, H. Schulze, Zsigmondy, v. Weimarn, Wo. Ostwald würden sich wohl berechtigterweise in die Reihe einfügen. Da aber in der Vorrede auf die Kürzung der chronologischen Uebersicht hingewiesen wurde, soll auf diese Feststellung kein Nachdruck gelegt werden.

In der Tabelle 6 jedoch, in der neben anderen kritischen Daten auch die Löslichkeitsverhältnisse unorganischer Körper registriert sind, findet sich unter „Löslichkeit“ die Angabe, ob der Stoff „Koll.“ nach der Fußnote „Kolloid a!“ löslich ist. — Die seit ungefähr 1910 allgemein eingeführte Bezeichnung kolloid für das Adjektiv ist hier noch nicht verwendet. — Seit mehreren Jahren ist die Ansicht wohl allgemein anerkannt, daß man fast jeden Stoff, der in einem Lösungsmittel unlöslich ist, ihn in ihm kolloid lösen kann. Es würde also eines Hinweises an jedem wasserunlöslichen Stoff nicht bedürfen. Ganz merkwürdig ist aber nun die Auswahl der Stoffe, die als „kolloidal löslich“ bezeichnet werden. Es sind nur sieben Stoffe, nämlich: Ferrikaliumferrocyanid (lösliches Berliner Blau), Germaniumoxyd, Goldhydroxydul (blau), Kieselsäure, Osmiumdioxid, Thoriumdioxid und Thoriumhydroxyd. Wer auch nur entfernt, vielleicht als Analytiker mit den Kolloiden zu tun gehabt hat, wird die vielen Sulfide, Oxyde und Hydroxyde, die sich durch Wasser so leicht peptisieren lassen, vermissen, zumal diese „Pseudolösungen“ doch mindestens seit 1885 (H. Schulze) bekannt sind.

Diese Hinweise mögen genügen, um zu zeigen, daß die Kenntnis der so überaus wichtigen dispersen Systeme der Kolloide noch durchaus nicht so allgemein verbreitet ist, wie es ihrer Bedeutung entsprechen würde. F. V. v. Hahn.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

Verfahren zur Gewinnung technisch wertvoller Emulsions- und Schaumbildner. Nr. 328 631. 6.2.1918. Ernst Gips, Aachen (2. 11. 1920). — Man benutzt aus Algen, Tangen und anderen Wasserpflanzen erhaltene Schleimstoffe in Form wässriger und alkalischer Abkochungen als Emulsionsträger für Waschmittel, Ap-

preturen usw. Doch waren diese Produkte, infolge ihres Gelzustandes und gallertartigen Charakters, nur in sehr verdünntem Zustande dünnflüssig und zeigten daher stets große Oberflächenspannungen und geringes Netzungsvermögen, so daß ihre Anwendbarkeit beeinträchtigt wurde. Man behandelt, nach vorliegender Erfindung, die Wasserpflanzen mit verdünnten Säuren in der Wärme unter gewöhnlichem Druck oder im Autoklaven und neutralisiert die durch eine Säurehydrolyse erhaltenen Spaltungsprodukte mit Alkalien. Es entstehen Emulsions- und Schaumbildner in Form leicht beweglicher kolloider Flüssigkeiten von geringer Oberflächenspannung und hoher Netzkraft bei sehr hohem Emulsions- und Schaumvermögen und bedeutender Tiefenwirkung, welche besonders gut für die Textilfabrikation, für Fabrikation wasserlöslicher Bohrlörlö, für Wasch- und Walkmittelherstellung usw. sich eignen.

Verfahren zur Reinigung von Suspensionen und Kolloiden durch Dialyse. Nr. 323 960. 21. 3. 1919. Wilhelm Müller, Neuenahr (12. 8. 1920). — Bekanntlich lassen sich Kolloide und Suspensionen von ihrem Lösemittel und anderen kristalloiden Stoffen, z. B. Salzen und Säuren, durch Dialysieren trennen. Der Austritt des zu dialysierenden Körpers erfolgt anfangs rasch, verlangsamt sich aber, so daß sich die letzten Reste des Körpers schwer entfernen lassen. Nach vorliegender Erfindung wird die Lösungsflüssigkeit während der Dialyse fortwährend eingengt, so daß der zu dialysierende Körper stets in größerer Konzentration vorhanden ist. Man kann zum Einengen z. B. einen heißen Luftstrom aufblasen oder darüber einen luftverdünnten Raum herstellen, damit ein Teil des Lösungsmittels verdampft. Nach dem Patentanspruch kennzeichnet sich das Verfahren dadurch, daß die Flüssigkeit während der Dialyse durch Hitzezufuhr oder unter Wirkung eines Vakuums stark eingedampft wird.

Verfahren zur Herstellung von in Wasser kolloidal löslichen Quecksilberverbindungen der Oxybenzolsulfokarbonsäuren und deren Homologen. Nr. 321 700. 8. 12. 1918. Saccharin-Fabrik, A.-G. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost (5. 6. 1920). — Quecksilbersalzyolat löst sich nicht in Wasser, seine Resorption im Körper erfolgt sehr langsam. Die Versuche, durch Einführung einer Sulfogruppe in das Molekül dieses Salzyolats eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure der Quecksilberverbindungen herzustellen, blieben erfolglos. Es wurde gefunden, daß Merkurierung der Sulfokarbonsäuren in saurer Lösung gelingt. Man läßt mit Lösungen von Quecksilbersalzen entweder stehen oder erwärmt oder behandelt die Sulfokarbonsäuren mit Wasser und einer zur Absättigung der sauren Gruppen unzureichenden Menge Quecksilberoxyd. Beispiel: 10 g Quecksilbersalzyolat werden mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure verrieben und solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe wasserlöslich ist. Nun gibt man soviel Wasser hinzu, bis klare Lösung entsteht und erwärmt weiter. Die Merkurisulfosalzyolsäure scheidet sich in Kristallen ab.

Verfahren zur Gelatinierung von Zellulosepräparaten. Nr. 309 260. 6. 6. 1917. Elektro-Osmose A.-G. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin (5. 1. 1920). — Bei Gelatinieren von Nitrozellulose wird die Masse mit der Gelatinierflüssigkeit, z. B. Aether, Azeton,

Essigäther, in Mischmaschinen behandelt. Der zu gelatinierende Stoff muß völlig mit der Flüssigkeit durchtränkt sein, eine schwierige, mit Verlusten verbundene Arbeit. Die Arbeit der Gelatinierung wird wesentlich erleichtert und beschleunigt, wenn die Zelluloseverbindungen mit Hilfe der Elektroosmose mit der Gelatinierflüssigkeit durchtränkt werden. Man kann auch den zu gelatinierenden Stoff in der Flüssigkeit suspendieren und durch Elektroden Strom durch die Suspension schicken. Es treten dann bekannte Verschiebungen zwischen den Teilchen des heterogenen Systems ein, wodurch eine völlige und gleichmäßige Durchtränkung oder Benetzung des zu gelatinierenden Stoffes erreicht wird.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 1a, 25. M. 70 481. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln - Kalk. Verfahren zur **Aufbereitung von Mineralgemischen nach einem Schwimmverfahren**. 16. 8. 20. (18. 10. 20.)
22g, 10. B. 84 657. H. Th. Böhme, A.-G., Chem. Fabrik, Chemnitz. Verfahren zur **Herstellung von mit Wasser zu haltbaren Emulsionen mischbaren Präparaten**. 2. 10. 17. (4. 11. 20.)

2. Erteilungen.

- 1a, 25. 331 687. Minerals Separation Limited, London, Vertr.: Pat.-Anwälte Dr. R. Wirth, Dipl.-Ing. C. Weihe, Dr. H. Weil, Frankfurt a. M., u. Dipl.-Ing. T. R. Koehnhoim, Be lin SW 11. Verfahren zum **Scheiden sulfidischer Erze von der Gangart vermittels eines Schaumscheideverfahrens**. 18. 3. 14. M. 55 511. Australien 3. 4. 13. (22. 11. 20.)

Notizen.

Druckfehlerberichtigung. In der Arbeit Wintgen und Krüger, Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure, Band XXVIII, Heft 2, Seite 81 und folgende, sind durch ein Versehen die beiden Kurvenbilder Fig. 1 u. 2 miteinander verwechselt. Die Kurve auf Seite 83 gehört auf Seite 85 und umgekehrt.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, I. II.
A. Steigmann: Ueber ein neues photographisches Entsilberungsverfahren.
— Zur Kenntnis der chemischen und physikalischen Entwicklung.
E. Knäfl-Lenz: Beitrag zur Kenntnis der Goldsole.
G. M. de Toni: Ueber kolloides Kalziumphosphat.
A. Gutb er u. P. Beckmann: Studien über Schutzkolloide, IX.
W. K raus: Weitere Untersuchungen über das Bechhold'sche Kapillarphänomen.
F. Weigert: Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften disperser Systeme, II.
W. Moeller: Die Gerinnungserscheinungen in Gelatine-NaCl-Lösungen.
— Die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd.
F. Sekera: Einfaches Tyndallmeter.
A. Ackermann: Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes.
K. Schaum u. H. Lang: Ueber die Farbe von Photochlorid in kolloidem Silber.
G. Klemp u. J. von Gynlay: Ueber kolloide Arsenate, II.
F. Sekera: Kolloidchemische Studien und die Keimwirkung.
J. Lindeman und The Svedberg: Zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse bei Platin-Organosolen.
J. Reitstötter: Zur Koagulationsgeschwindigkeit von Kongorubinsolen in Gegenwart von Harnstoff und Rohrzucker.
H. Freundlich und Marie Wreschner: Ueber den Einfluß der Farbstoffe auf die Elektrokapillarkurve.
G. Georgievics: Adsorption und Löslichkeit.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- K. Knoevenagel: Ueber die Natur der Quellungsvorgänge, I.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.—

Ueber kolloides Kalziumphosphat.

Von G. M. De Toni.

(Eingegangen am 19. Dezember 1920.)

(Aus dem pharmakol. Institut d. Königl. Universität von Padua. Direktor: L. Sabbatani.)

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

Ueber die Kalziumsalze im kolloiden Zustande wurden bis jetzt nur wenige Untersuchungen angestellt. Die wichtigsten sind die von Paternò und Mazzucchelli¹⁾, welche durch Mischung von CaCl_2 und einem alkalischen Fluorid das Kalziumfluorid direkt kolloid erhielten, und jene von Neuberg und seinen Mitarbeitern²⁾, welche systematisch die Kolloide der Erdalkalisalze studierten in Methylalkohol als Dispersionsmittel.

Sabbatani und Salvioli³⁾ beobachteten beim Studieren der Bildung des Kalziumkarbonats im Beisein organischer Kolloide, daß es anstatt der gewöhnlichen kristallinen Form annimmt, in welcher das organische Kolloid in enger Verbindung mit der mineralischen Substanz auftritt.

In dieser Mitteilung veröffentliche ich die ersten Ergebnisse meiner Untersuchungen über das kolloide Kalziumphosphat, welches ich durch Schutzwirkung organischer Kolloide erhielt.

Herstellung der kolloiden Lösungen von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Ich ging aus vom kristallisierten CaCl_2 , von NaOH und Na_2HPO_4 in so reinem Zu-

¹⁾ E. Paternò u. A. Mazzucchelli, Le proprietà colloidali del fluoruro di calcio. (Gazz. chim. ital. 34 [I], 389, 1904.)

²⁾ C. Neuberg u. E. Neimann, Ueber gelatinöse anorganische Erdalkalisalze. (Biochem. Zeitschr. 1, 166, 1906); C. Neuberg u. B. Rewald, Ueber kolloide und gelatinöse Verbindungen der Erdalkalien. (Koll.-Zeitschr. 2, 321 und 354, 1908.)

³⁾ L. Sabbatani u. J. Salvioli, Del carbonato di calcio che si forma in presenza di colloidi. (Atti del R. Istit. Veneto di S. L. ed Arti 71, 1057, 1911—12.)

stande, wie man sie im Handel für analytische Zwecke erhalten kann. Mit CaCl_2 bereitete ich eine Lösung, welche in bezug auf Ca normal war. Darauf löste ich eine bestimmte Quantität von Na_2HPO_4 in H_2O , und gab dazu die nötige Menge von NaOH , so daß ich in dieser Lösung ganz exakt Na_3PO_4 erhielt. Hierauf wurde sie bis zur Konzentration $\frac{N}{1}$ verdünnt und mit besonderer Sorgfalt vor der Wirkung der Luft geschützt. Die beiden $\frac{N}{1}$ Lösungen zusammengemischt, gaben mir die Möglichkeit, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zu erhalten, während sich zu gleicher Zeit als sekundäres Reaktionsprodukt NaCl bildete. Bekanntlich ist es für die gewöhnliche Herstellung des $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ besser, den Vorgang warm durchzuführen, da auf diese Weise die Reaktion viel schneller vor sich geht. Deshalb operierte ich immer, indem ich zuerst die Reagentien und dann auch die Mischung auf etwas unter 100°C erwärmte. Die Reaktion im Beisein von organischen Kolloiden (Gelatine, arabischer Gummi, Blutserum, Stärke) ergab das $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in kolloidem Zustande. Die Gelatine bewährte sich als bestes Schutzkolloid und mit dieser wurden die ausführlichsten Untersuchungen angestellt.

Untersuchungen im Beisein von Gelatine.

Das $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bildet sich nur bei warmer Behandlung kolloid⁴⁾. Nach folgender Vor-

⁴⁾ Bei kalten Lösungen bleibt $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nicht kolloid; die Reaktion geht sehr langsam; die Flüssig-

schrift, die mir unter anderen die besten Resultate ergab, erhielt ich das Kolloid:

Französische Gelatine (Manufacture de Gelatine) bester Qualität wurde im Eisschrank nach Pringsheim's Methode dialysiert, bis das Waschwasser keine Spur mehr weder von Chloriden noch von Kalziumsalzen zeigte; durchschnittlich genügten 5—6 Tage. — Die Gelatine wurde dann auf dem Wasserbad erwärmt, filtriert und warm zentrifugiert; darauf 20 Minuten im Dampfsterilisator gelassen. Auf diese Weise in Lösung gebracht, wurde sie genau titriert, indem ein bestimmtes Volumen davon getrocknet wurde. Die Lösung konnte dann nach Belieben verdünnt werden. In zwei gleiche Gefäße gab ich gleiche Volumina der $\frac{N}{1}$ CaCl_2 - und $\frac{N}{1}$ Na_3PO_4 -Lösungen und fügte dann die gewünschte Quantität der Gelatine dem CaCl_2 und nicht dem Na_3PO_4 zu. Denn wie bekannt, hätte ich durch direkte warme

nuten lang bei der gleichen Temperatur, um der Reaktion Zeit zur Vollendung zu lassen. Die Ergebnisse meiner Untersuchung sind in der beigefügten Tabelle enthalten.

In der Kolonne *b* habe ich die einzelnen Volumina von H_2O angegeben, die ich nach Abzug des Volumens der gelösten Gelatine⁶⁾ von 50 ccm erhielt. In der Kolonne *c* wird das Gewicht der in jedem Versuche erhaltenen Gelatine angeführt; in der Kolonne *d* die Menge der Reagentien (CaCl_2 und Na_3PO_4) in g-norm.-mol; in der Kolonne *e* wurde die Menge der Gelatine in g auf 1000 ccm H_2O bei 15°C berechnet und in der Kolonne *f* die Menge von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in g-norm.-mol auf 1000 ccm H_2O . In der letzten Kolonne wird das Resultat der einzelnen Versuche angezeigt. Unter dem Namen „kolloid“ sind jene Gemische zu verstehen, welche nach 24 Stunden bei fortgesetzter Zentrifugierung keinen Bodenansatz ergaben. — Die anderen Bezeichnungen zeigen

das Auftreten des Niederschlages an, wie er sich neben dem Kolloid bildete.

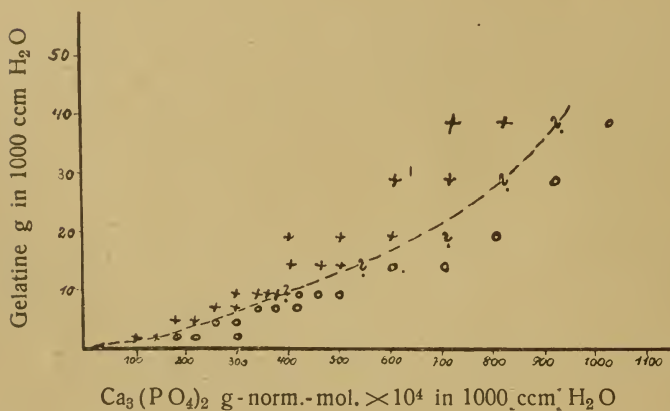
Die Daten der Kolonne *e* und *f* werden in der beistehenden Zeichnung veranschaulicht, in der auf der Abszissenachse die Mengen des $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in g-norm.-mol $\times 10^4$ auf 1000 ccm H_2O , und auf der Ordinatenachse die Mengen der Gelatine in Gramm ebenfalls auf 1000 ccm H_2O eingetragen sind.

Die Kreuze besagen, daß man bei dem Versuche ein reines und stabiles Kolloid erhielt; die Kreise hingegen, daß der Versuch neben dem kolloiden $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ einen größeren oder geringeren Niederschlag gab, der nach

24 Stunden bei der Zentrifugation sicher festgestellt wurde. Die Versuche mit ungewissen Resultaten, in denen ich nicht mit Sicherheit

ersten vor, und man ist sicher, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sogleich zu erhalten. In einer Folge von neuesten Untersuchungen (Koll.-Zeitschr. 27, 225, 1920), bei denen E. Hatschek einige abnorme Liesegang'sche Schichtungen studierte, goß er eine CaCl_2 -Lösung auf feste Gelatine, die Na_3PO_4 enthielt. Auf diese Weise ist das Kalziumphosphat, im Uebermaß von Na_3PO_4 sich bildend, sicher das CaHPO_4 , und wirklich berichtet Verf., daß die sich gebildeten Schichten mikrokristallinisches Aussehen hatten.

⁶⁾ Ich glaubte dieses Volumen auf folgende Weise festzusetzen: ich bestimmte genau Gewicht und Volumen einer gewissen Menge Gelatine-Lösung von 15° . Dann trocknete ich sie und bestimmte das Gewicht der Gelatine. Aus diesen Daten konnte ich Gewicht und Volumen des Wassers, in welchem die Gelatine gelöst war, berechnen.



Mischung von Na_3PO_4 mit Gelatine einen Niederschlag erhalten, welcher das Ergebnis des Versuches stören konnte. Dann goß ich destilliertes H_2O dazu, so viel, bis in beiden Gefäßen sich ein konstantes Volumen von 25 ccm, und somit in der Mischung ein totales von 50 ccm befand. Nachdem die Gefäße einzeln, wie oben erwähnt, bis fast zum Siedepunkt erwärmt waren, goß ich allmählich unter beständigem Schütteln die Na_3PO_4 -Lösung in jene von CaCl_2 + Gelatine⁵⁾ und hielt alles 5 Mi-

keit bekommt eine leichte opaleszente Färbung und hält sich tage- und wochenlang klar. Wenn man in dieser Zeit die Reaktion probiert, findet man sie rein alkalisch. Schließlich erhält man einen Niederschlag von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

⁵⁾ Indem man Na_3PO_4 in CaCl_2 gießt, findet sich letzteres immer im Uebermaß im Vergleich zum

Tabelle.

Ordnungs- nummer des Versuches	Versuch ausgeführt mit:			Auf 1000 ccm H ₂ O:		Resultate
	H ₂ O ccm	Gelatine g	Reagentien (CaCl ₂ u. Na ₃ PO ₄) g-norm.-mol.	Gelatine g	Ca ₃ (PO ₄) ₂ g-norm.-mol.	
a	b	c	d	e	f	g
1	49,9	0,117	0,0005	2,344	0,0100	kolloid
2	49,9	0,117	0,0007	2,344	0,0140	"
3	49,9	0,117	0,0009	2,344	0,0180	geringer Niederschlag
4	49,9	0,117	0,0011	2,344	0,0220	deutlicher "
5	49,9	0,117	0,0015	2,344	0,0300	starker "
6	49,8	0,234	0,0009	4,698	0,0180	kolloid
7	49,8	0,234	0,0011	4,698	0,0220	"
8	49,8	0,234	0,0013	4,698	0,0261	geringer Niederschlag
9	49,8	0,234	0,0015	4,698	0,0301	deutlicher "
10	49,8	0,351	0,0013	7,048	0,0261	kolloid
11	49,8	0,351	0,0015	7,048	0,0301	"
12	49,8	0,351	0,0017	7,048	0,0341	geringer Niederschlag
13	49,8	0,351	0,0019	7,048	0,0381	"
14	49,8	0,351	0,0021	7,048	0,0421	deutlicher "
15	49,7	0,469	0,0015	9,436	0,0301	kolloid
16	49,7	0,469	0,0017	9,436	0,0342	"
17	49,7	0,469	0,0018	9,436	0,0362	"
18	49,7	0,469	0,0019	9,436	0,0382	"
19	49,7	0,469	0,0020	9,436	0,0402	ungewisses Resultat
20	49,7	0,469	0,0021	9,436	0,0422	geringer Niederschlag
21	49,7	0,469	0,0023	9,436	0,0462	"
22	49,7	0,469	0,0025	9,436	0,0503	deutlicher "
23	49,5	0,703	0,0020	14,202	0,0404	kolloid
24	49,5	0,703	0,0023	14,202	0,0464	"
25	49,5	0,703	0,0025	14,202	0,0505	"
26	49,5	0,703	0,0027	14,202	0,0545	ungewisses Resultat
27	49,5	0,703	0,0030	14,202	0,0606	geringer Niederschlag
28	49,5	0,703	0,0035	14,202	0,0707	deutlicher "
29	49,4	0,937	0,0020	18,967	0,0404	kolloid
30	49,4	0,937	0,0025	18,967	0,0506	"
31	49,4	0,937	0,0030	18,967	0,0607	"
32	49,4	0,937	0,0035	18,967	0,0708	ungewisses Resultat
33	49,4	0,937	0,0040	18,967	0,0809	deutlicher Niederschlag
34	49,0	1,406	0,0030	28,693	0,0612	kolloid
35	49,0	1,406	0,0035	28,693	0,0714	"
36	49,0	1,406	0,0040	28,693	0,0816	ungewisses Resultat
37	49,0	1,406	0,0045	28,693	0,0918	deutlicher Niederschlag
38	48,7	1,874	0,0035	38,480	0,0718	kolloid
39	48,7	1,874	0,0040	38,480	0,0821	"
40	48,7	1,874	0,0045	38,480	0,0924	ungewisses Resultat
41	48,7	1,874	0,0050	38,480	0,1026	deutlicher Niederschlag

eine Spur eines Niederschlages feststellen konnte, sind mit Fragezeichen versehen.

Aus der Figur erkennt man deutlich, daß die Kreuze ein Feld bezeichnen, in welchem man ein sicher kolloides Produkt erhielt, die Kreise hingegen eines, in dem das Ca₃(PO₄)₂ nicht ganz kolloid blieb. Obwohl in manchem

Punkte die Scheidung der beiden Felder schwer oder willkürlich sein kann, so bleiben sie doch durch die gezeichnete Kurve ziemlich gut begrenzt. Diese Kurve zeigt ungefähr die höchste Konzentration des Ca₃(PO₄)₂ an, welches durch die Schutzwirkung einer bestimmten Gelatine-Konzentration beständig kolloid erhalten

werden kann. Aus dieser Kurve schließt man z. B., daß die folgenden Konzentrationen von Kolloiden $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mit den entsprechenden Gelatine-Konzentrationen erhalten werden können.

Koll. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\left\{ \begin{array}{cc} 0,0400 & 9,5 \\ 0,0600 & 17,0 \\ 0,0800 & 27,5 \end{array} \right\}$	Gelatine g
g-norm.-mol		auf 1000 ccm
auf 1000 ccm H_2O		H_2O

(Die Werte von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ entsprechen beziehungsweise 2,068, 3,102 und 4,137 g auf 1000 ccm H_2O .)

Aussehen der kolloiden Lösungen.

Als Beispiele führe ich jene an, welche in den folgenden drei Versuchen erhalten wurden:

Vers. 11. Die Lösung zeigt sich fast undurchsichtig, von weiß-bläulicher Färbung im reflektierten Lichte; im durchfallenden ist sie ganz klar.

Vers. 25. Das Gel zeigt sich undurchsichtig, von porzellanweißer Färbung, mit sehr leichtem bläulichen Ton im reflektierten Lichte; im durchfallenden ist es noch durchsichtig und klar.

Vers. 35. Im reflektierten sowie im durchfallenden Licht bleibt das weiße Gel ganz undurchsichtig.

Die mikroskopische Untersuchung bei 1800 Vergrößerungen erlaubt nicht die Kolloidkörnchen in den Lösungen zu sehen.

Nachdem ich das $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mittelst CaCl_2 - und Na_3PO_4 -Lösungen kolloid erhalten hatte, stellte ich ähnliche Versuche mit Benützung von Kalziumhydroxyd und Orthophosphorsäure als Reagentien, immer im Beisein von Gelatine an.

Auch auf diese Weise erhält man kolloides $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, aber da das Ca-Hydroxyd sich in warmen Flüssigkeiten schwer löst, erhält man nur geringe Kolloidkonzentrationen.

Versuche in Gegenwart anderer Schutzkolloide.

Arabischer Gummi. Ich bereitete Lösungen der reinsten Qualität, die man im Handel vorfindet. Die Lösungen wurden filtriert, zentrifugiert und im Dampfsterilisator

20 Minuten gehalten. Die Lösung reagierte immer sauer und bildete mit Na_3PO_4 erhitzt Niederschläge. Wie bei Gelatine fügte ich jedoch das Schutzkolloid nur dem CaCl_2 bei, und dann wie gewöhnlich das Na_3PO_4 , alles erwärmt.

Auch mit Gummi erhält man das Kolloid: auf 1000 ccm der Mischung konnten 9 g Gummi eine Menge von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 0,0400$ g-norm.-mol. kolloid erhalten.

Blutserum. Durch Anwendung von Formaldehydspuren (nach Haycraft'scher Methode), machte ich Pferdeblutserum ungerinnbar. Wenn dieses Serum, welches durch die Bereitung eine leichte Opaleszenz erhält, direkt dem CaCl_2 beigelegt wird, so entsteht Trübung. Daher fügte ich umgekehrt wie bei den anderen Versuchen mit Gelatine und Gummi das Serum dem Na_3PO_4 bei.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ erhält man auch mit Serum kolloid. Auf 1000 ccm der Mischung schützten 500 ccm Serum eine Menge von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 0,0400$ g-norm.-mol.

Stärke. Auch mit diesem Schutzkolloide bleibt $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kolloid. Die höchste geschützte Menge beträgt 0,0200 g-norm.-mol. auf 1000 ccm der Mischung.

Rohrzucker und Karamel. Mit diesen zwei Stoffen wird $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nicht kolloid.

Die angeführten Versuche haben schon an und für sich Interesse, da sie uns auf die Möglichkeit hinweisen, kolloides $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zu bereiten, welches in der Therapeutik Anwendung finden könnte⁷⁾. Sie haben aber auch ein indirektes pharmakologisches Interesse, da sie möglicherweise zu ähnlichen physischen Zuständen des $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ während der Verdauung und Assimilation Bezug haben. Vielleicht können sie noch mehr mit den Knochenkalzifikationsvorgängen in Verbindung gebracht werden.

Dezember 1920.

⁷⁾ Gegenwärtig beschäftige ich mich mit pharmakologischen Versuchen über dieses Kolloid; für das Verfahren habe ich ein Patent in Deutschland und Italien eingereicht.

Beitrag zur Kenntnis der Goldsole.

Von Erich Knaffl-Lenz (Wien). (Eingegangen am 11. Dezember 1920.)

(Ausgeführt mit Unterstützung der Fürst Liechtensteinspende.)

Aus dem Laboratorium für physik.-chem. Biologie und dem pharmakol. Institute der Universität Wien.

Ueber Veranlassung Prof. Pauli's wurde eine Reihe von Goldsolen untersucht, um die Frage zu entscheiden, ob die zur Reduktion verwendeten Substanzen auf die Eigenschaften der Goldsole einen Einfluß ausüben und ob daraus der Schluß gezogen werden könne, daß die Goldsole Komplexverbindungen mit den gebildeten Oxydationsprodukten darstellen.

Die Herstellung der Sole erfolgte analog dem Verfahren von Zsigmondy mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Aldehyden, ferner mittelst Arsenwasserstoff. Die Herstellung schöner roter oder rotvioletter Sole gelang sehr leicht, wenn die Goldchloridchlorwasserstoffsäure absolut rein war. Der Einfluß des destillierten Wassers und der Glasgefäße für die Darstellung erwies sich von viel geringerer Bedeutung als die Reinheit des Goldpräparates.

Herstellung der Goldsole.

Alle Sole wurden gleichmäßig dargestellt.

1. 2 ccm Goldchloridchlorwasserstoffsäure (1 Proz.) in 200 ccm destillierten Wassers wurden in der Siedehitze mit 3–6 ccm einer 0,35 n K_2CO_3 -Lösung versetzt und nach Entweichen der Kohlensäure wurde allmählich die reduzierende Substanz tropfenweise zugefügt.

Das verwendete Kaliumkarbonat war ein analysenreines Kahlbaumpräparat, das destillierte Wasser, das im Laboratorium gewöhnlich gebrauchte, einfach destillierte.

Die Goldchloridchlorwasserstoffsäure wurde folgendermaßen chemisch rein dargestellt. Die Lösung einer Goldlegierung in Königswasser wurde durch Filtration vom ausgeschiedenen Chlorsilber getrennt, mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge und Ammoniak alkalisch gemacht und unter Formalinzusatz gekocht. Das als schwarzblauer Schlamm abgesetzte Gold abgenutzt, mit Wasser gewaschen, mit Salpetersäure zur Entfernung der Kupferreste wiederholt ausgekocht und schließlich auf dem Gebläse zur Zerstörung auffälliger organischer Substanz, die leicht zur Bildung von Chlorür Anlaß gibt, heftig geglüht. Dieses so gereinigte Gold wurde in Königswasser gelöst und am Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von konzentrierter Salz-

säure solange eingeengt bis die Salpetersäure vollständig vertrieben war. Die konzentrierte Lösung wurde im Exsikkator über Schwefelsäure und Natronkalk der Kristallisation überlassen. Ein derart hergestelltes Präparat ist chemisch rein und frei von überschüssiger Salzsäure.

Als reduzierende Substanzen gelangten zur Verwendung: Azetaldehyd, Trichlorazetaldehyd (Chloralhydrat), Benz-, Zimmt-, Terephthalaldehyd und Arsenwasserstoff.

Azetaldehydsol (Au_{Ac}).

Azetaldehyd wurde durch Oxydation von Alkohol mit Chromsäure dargestellt, über die NH_3 -Verbindung gereinigt und gelangte frisch destilliert zur Verwendung. 200 ccm Wasser, 1,2 ccm Goldlösung und 3 ccm Kaliumkarbonatlösung wurden zum Sieden erhitzt und nach Entweichen der Kohlensäure allmählich mit 15–20 Tropfen Aldehydlösung (5 Tropfen Aldehyd auf 15 ccm Wasser) versetzt. Nach einigen Minuten trat eine violette Färbung auf, die rasch an Intensität zunahm und auf weiteren Zusatz von 1–2 Tropfen Aldehydlösung in Weinrot umschlug. Dauer der Darstellung ca. 5 Minuten. Die Lösungen sind vollständig klar und durchsichtig, ein Ueberschuß von Aldehyd ist zu vermeiden, da sie dann im auf fallenden Lichte undurchsichtig und bräunlich erscheinen.

Die durch 7 Tage mit dreimaligem Wasserwechsel gegen destilliertes Wasser dialysierten Sole erhalten einen starken Stich ins Violett und setzen nach mehreren Tagen ganz wenig Niederschlag ab.

Spez. Leitfähigkeit $K = 6,34 \times 10^{-5}$.

Trichlorazetaldehyd (Au_{Tr}).

Darstellung wie oben. Zusatz von 5–6 ccm einer 0,3prozentigen Chloralhydratlösung. Die Färbung geht von tiefblau in violett und schließlich in dunkles Rot mit einem leichten Stich ins violett über. Ein zu rascher oder zu langsamer Zusatz von Chloral gibt opake Lösungen, ebenso ein Ueberschuß. Darstellungsdauer 5–6 Minuten.

8 Tage dialysiert mit viermaligem Wasserwechsel. Die Farbe der Lösung bleibt während dieser Dialyse unverändert. Kein Bodensatz. Spez. Leitfähigkeit $K = 3,15 \times 10^{-5}$.

Benzaldehydsol (Au_B).

Von Benzaldehyd gelangte die bei 179° übergehende Fraktion eines Kahlbaumpräparates frisch zur Verwendung.

Allmählicher Zusatz von 10 ccm wässriger, gesättigter Benzaldehydlösung (0,3 Proz.) zur siedenden Goldlösung erzeugt nach wenigen Minuten zuerst Violettfärbung, die rasch in tiefes Rot übergeht.

Die Sole erhalten nach sechstägiger Dialyse einen leichten Stich ins Violett. Kein Bodensatz. Spez. Leitfähigkeit $K = 6,03 \times 10^{-5}$.

Zimmtaldehydsol (Au_Z).

Zimmtaldehyd in Wasser suspendiert und durch Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht. Darstellung erfolgte wie bei den Vorhergehenden. Zusatz von wässriger Emulsion ohne Alkohol gibt blaue, opake Sole, mit alkoholischen Lösungen erhält man jedoch schöne, klare Sole mit leichtem Stich ins Violett.

Nach achttägiger Dialyse bleiben die Sole in ihrer Farbe fast unverändert. Kein Bodensatz. Spez. Leitfähigkeit $K = 5,16 \times 10^{-5}$.

Terephthalaldehydsol (Au_T).

Zur Darstellung von Goldsolen mit T. (Kahlbaum) ist mehr Kaliumkarbonat nötig, mit 3 ccm unserer Lösung erhält man nur blaue Sole, mit 4—5 ccm schöne intensiv rote Sole.

5 ccm einer 0,1prozentigen wässrigen unter Alkoholzusatz hergestellten Terephthalaldehydlösung der siedenden Goldsalzlösung allmählich zugesetzt, erzeugen nach 5—6 Minuten eine schwarzblaue Färbung, die rasch an Intensität zunimmt und dann auf weiteren Zusatz einiger Tropfen Aldehydlösung momentan in dunkles Rot umschlägt. Ein Ueberschuß von Aldehyd gibt rote, im auffallenden Lichte braune, opake Lösungen.

Nach achttägiger Dialyse Farbe unverändert. Kein Bodensatz.

Spez. Leitfähigkeit $K = 4,36 \times 10^{-5}$.

Arsenwasserstoffsol (Au_{As}).

Die Darstellung von roten Goldsolen mit Hilfe von Arsenwasserstoff bietet insofern Schwierigkeiten, als die Konzentration des Arsenwasserstoffs für die gebildeten Sole von Bedeutung ist und man es nicht leicht in der

Hand hat, den Arsenwasserstoff in der gewünschten Konzentration herzustellen.

Am zweckmäßigsten war das folgende Verfahren: Durch einen mit der neutralisierten Goldlösung versetzten Erlenmeyerkolben, der in siedendem Wasser stand, wurde in sehr feinen Gasblasen Arsenwasserstoff geleitet. Erfolgte die Durchleitung rasch und war der Wasserstoff arsenreich, so erhielt man schwarzviolette Sole, die in dicker Schichte vollständig undurchsichtig schwarz, in dünner Schichte jedoch ganz durchsichtig und sehr wenig grauschwarz gefärbt erschienen. Langsames Einleiten von arsenwasserstoffarmem Gas durch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde gab zuerst blauviolette Sole, die allmählich in Rot umschlugen. Oft trat der vollständige Farbumschlag nachträglich bei halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf. (Vielleicht ist dieser Farbumschlag auf eine weitere Reduktion der Goldverbindung durch Oxydation der gebildeten arsenigen Säure zu Arsensäure zurückzuführen.) Die Herstellung schöner dunkelroter Sole gelang nicht sehr oft, die meisten waren rotviolett oder reinviolett. Es wurde auch eine solche Anordnung versucht, in der 2—3 Erlenmeyerkolben hintereinander geschaltet waren. Dann erhielt man bei genügender Konzentration des Arsenwasserstoffs im ersten Kolben gewöhnlich blauschwarze, im zweiten rote und im dritten violette Sole. Bei größerem Kaliumkarbonatgehalt und bei größerer Verdünnung der Goldlösung gelingt es viel leichter rote Sole zu erhalten.

Ein rotes Sol schlug bei der Dialyse bereits am dritten Tage vollständig in Violett um. Auf Grund anderweitiger Erfahrungen von Pauli und Matula konnte dieser Farbumschlag durch Zusatz von ganz geringen Mengen von Ammoniak zur Außenflüssigkeit wesentlich abgeschwächt werden. Ein rotes Sol, welches 8 Tage dialysiert wurde — zweimal gegen ammoniakhaltiges und zweimal gegen reines Wasser — zeigte nur schwache Violettfärbung und hatte eine Leitfähigkeit von $K = 3,41 \times 10^{-5}$.

Sämtliche Sole, sowohl dialysierte wie nicht dialysierte setzten im Verlaufe von einigen Wochen einen leichten Niederschlag ab. Die dialysierten Sole ließen sich im Vakuum auf ein wesentlich kleineres Volumen einengen ohne auszufallen.

Verhalten der nicht dialysierten Sole gegen Elektrolyte.

Im folgenden ist die Empfindlichkeit der verschiedenen Sole gegen Kaliumchlorid und

0,2 n KCl.

2,5 ccm Sol	0,1 ccm KCl	0,15 ccm KCl	0,2 ccm KCl	Zeit
Au _{Ac} rotes Sol	violett „	violett violett, beg. Niederschlagsbildg.	schwarzblau entfärbt, Ndg.	sofort n. 24 Std.
Au _{Tr} rotes Sol	unverändert „	violett schwacher roter Ndg.	violett entfärbt, blauschw. Ndg.	sofort n. 24 Std.
Au _B rotviolett Sol	unverändert „	unverändert „	violett violett, schwache Trübung	sofort n. 24 Std.
Au _Z rotviolett Sol	violett „	blau blau, zarter Ndg.	blaugrau entfärbter Ndg.	sofort n. 24 Std.
Au _T hochrotes Sol	unverändert „	violett „	blaugrau blaugrau, deutlicher Ndg.	sofort n. 24 Std.
Au _{As} rotes Sol	rotviolett violett	violett blau	blauviolett blau	sofort n. 24 Std.
Au _{As} schwarzblaues Sol	blau „	blau „	blau blaugrau	sofort n. 24 Std.

0,3 ccm n KCl gibt bei beiden Arsenolen sofort Blaufärbung und nach 24 Stunden einen sich absetzenden blauen Niederschlag.

0,02 n bzw. 0,1 n BaCl₂.

2,5 ccm Sol	0,05 ccm 0,02 n BaCl ₂	0,1 ccm 0,02 n BaCl ₂	0,15 ccm 0,02 n BaCl ₂	0,1 ccm 0,1 n BaCl ₂	Zeit
Au _{Ac}	violetter Ndg. Lösung entfärbt	blau Niederschlag	blau Niederschlag	blaugrau Niederschlag	sofort n. 24 Std.
Au _{Tr}	unverändert Ndg. Lösung blau	blauviolett Ndg. Lös. fast entf.	blauviolett Ndg. Lös. fast entf.	blau Ndg. Lösung entf.	sofort n. 24 Std.
Au _B	unverändert blau	violett Ndg. Lösung entf.	blaugrau Ndg. Lösung entf.	blaugrau Ndg. Lösung entf.	sofort n. 24 Std.
Au _Z	violett blau	blau Ndg. Lösung entf.	blaugrau Ndg. Lösung entf.	blaugrau Ndg. Lösung entf.	sofort n. 24 Std.
Au _T	blauviolett blau	blau Niederschlag	blaugrau Niederschlag	blaugrau Niederschlag	sofort n. 24 Std.
Au _{As} rotes Sol	unverändert blau	blauviolett blauer Ndg.	blauviolett Ndg. Lösung entf.	blau Niederschlag	sofort n. 24 Std.
Au _{As} schwarzviol. Sol	blau Ndg. Lösung entf.	blaugrau Niederschlag	grau Niederschlag	grau Niederschlag	sofort n. 24 Std.

Bariumchloridlösung auf Farbenumschlag und Niederschlagsbildung wiedergegeben.

Die in den Tabellen wiedergegebenen Befunde zeigen, daß im großen und ganzen zwischen der Elektrolytempfindlichkeit der verschiedenen Sole kein wesentlicher Unterschied besteht. Die geringen Unterschiede dürften wohl dadurch bedingt sein, daß die verwendeten Sole schon nach der Darstellung in der Farbe nicht vollständig übereinstimmen.

Um das Verhalten der Sole gegen Eiweiß zu untersuchen, wurden zu je 2,5 ccm dialysiertem Sols je 0,1—2,0 ccm eines sorgfältig

dialysierten Pferdeserums (1,09 Proz. Eiweiß) zugesetzt und auf das gleiche Volumen aufgefüllt. Sämtliche Sole reagierten gleichmäßig, indem gleich nach Zusatz des Serums eine leichte Trübung in sämtlichen Röhrchen auftrat, nach 24 Stunden waren alle Lösungen entfärbt und hatten einen rosa bis blauvioletten Niederschlag abgesetzt, der sich auf Zusatz einer Spur von Ammoniak wieder löste und stabile Lösungen gab, welche die Farbe des ursprünglichen Sols mit einem Stich ins Violette hatten. Bei längerem Stehen der offenen Reagenzgläser trat in manchen Röhrchen eine

leichte Fällung auf, die sich auf Zusatz von Ammoniak wieder klar löste. Wurde dem Pferdeserum eine geringe Menge Salz zugesetzt, so trat in den Solen keine Fällung auf, sondern nur eine leichte Aenderung der Farbe gegen Violett. 3 Tropfen einer n Kaliumchloridlösung zu 0,2 ccm Serum genügten, um die Fällung in 2,5 ccm Sol zu verhindern. Auch der Zusatz von sehr geringen Säuremengen zum Serum verhinderte die Fällung und zwar verhielten sich die verschiedenen Sole auch diesbezüglich ganz gleich.

Alle hier angeführten Beobachtungen entsprechen den älteren Versuchen von Pauli und L. Flecker¹⁾ über die Flockung von Goldsolen durch reine Eiweißkörper und das Zusammenwirken der letzteren mit Elektrolyten bei der sog. Schutzwirkung.

In der folgenden Zusammenstellung ist der Versuch an einem Chloralsol mit Säureeiweiß wiedergegeben.

Zu dialysiertem Pferdeserum (1,09 Proz.) wurde Salzsäure zugesetzt, so daß die Probe I. 0,00125 n, II. 0,0025 n, III. 0,005 n, IV. 0,01 n, V. 0,02 n in bezug auf Salzsäure war.

Zu je 2,5 ccm Sol wurden hinzugefügt:

Säure-eiweiß	1 ccm	0,5 ccm	0,25 ccm
I.	viol. zarte Trübung	rosa Trübung absetzend	vollst. abges. rosa Ndg.
II.	rotviol. klar	unverändert	rosa Trübung absetzt.

III., IV. und V. in allen Konzentrationen unverändert.

Sämtliche Röhrchen wurden mit destilliertem Wasser auf dasselbe Volumen aufgefüllt und nach 24 Stunden abgelesen.

Diese Versuche zeigen, daß bereits äußerst geringe Mengen von Säure die Fällung durch Eiweiß verhindern. Bemerkenswert ist, daß Serumeiweiß vom selben Salzsäuregehalt in geringen Mengen Fällung verursacht, in größeren dagegen nicht. Auch die mit Säureeiweiß erhaltenen Niederschläge waren in Ammoniak löslich.

Die verschiedenen Sole zeigen in ihrem Verhalten gegenüber Elektrolyten und Eiweiß eine auffallende Uebereinstimmung, welche schwer verständlich wäre bei der Annahme von Komplexverbindungen mit so verschiedenartigen Säuren, teils aliphatischer, aromatischer und

anorganischer Natur von verschiedener Wertigkeit und Stärke.

Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurde noch versucht, auf analytischem Wege die Existenz bzw. Nichtexistenz solcher Verbindungen nachzuweisen. Die große Empfindlichkeit des Arsennachweises bot die Möglichkeit hierzu. Durch eine von Bertrand modifizierte Marsh'sche Methode lassen sich noch millionstel Gramme von Arsen in sehr engen Kaliglasröhren als Spiegel nachweisen und durch Vergleich mit Arsenspiegeln von bekannter Größe abschätzen.

Sämtliche für die Bestimmung nötigen Chemikalien waren in den verwendeten Mengen arsenfrei. Zur Erzeugung des Wasserstoffs wurde Zink für forensische Zwecke (Kahlbaum) verwendet, welches um eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung zu erreichen mit 0, — 0,2 Proz. Kupfer legiert wurde. Da auch Legierungen mit Elektrolytkupfer in Mengen von wenigen Gramm Arsen Spiegel gaben, wurde das Kupfer dadurch arsenfrei gemacht, daß die Lösung des daraus dargestellten Chlorids mit konzentrierter arsenfreier Salzsäure unter Zusatz von Eisenchlorid und eines Stückchens Klaviersaitendrahtes mehrmals abdestilliert wurde. Das Kupferchlorid wurde dann mittelst arsenfreiem Zink reduziert und erwies sich in der Legierung in den geringen zur Arsenbestimmung nötigen Mengen arsenfrei.

Arsenbestimmungen.

Rotes, durch Reduktion mit Arsenwasserstoff hergestelltes Sol, 8 Tage in 3 Portionen viermal gegen ammoniakhaltiges Wasser, zweimal gegen reines Wasser dialysiert.

$$1100 \text{ ccm} \cdot K = 4,16 \times 10^{-5}.$$

575 ccm dieses Sols wurden durch Kolloidium ultrafiltriert. Da der auf dem Kolloidium zurückbleibende blauviolette Niederschlag sich weder in Wasser noch in Ammoniak löste, wurde Filter samt Niederschlag am Wasserbade in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure zerstört, die Salpetersäure abgeraucht, mit Wasser verdünnt, die schwefelsaure Lösung vom ausgeschiedenen Golde getrennt und auf Arsen untersucht. Nach Abrauchen der Salpetersäure nahm die Schwefelsäure eine dunkelblauviolette Färbung an, die auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung von metallischem Golde verschwand (ca. 4 mg Au). Sowohl der Rückstand des farblosen, eingeeengten Ultrafiltrates als auch der von einer gleichen Menge

¹⁾ Wo. Pauli u. L. Flecker, Biochem. Zeitschr. 41, 461 (1912).

(575 ccm) Gesamtsol wurden auf analoge Weise oxydiert und auf Arsen untersucht. Der Trockenrückstand von 575 ccm Gesamtsol betrug 0,05 g. Die Arsenbestimmungen ergaben im Gesamtsol einen deutlichen, im Filtrat und Rückstand der Ultrafiltration einen schwachen, eben noch sichtbaren Arsenspiegel von annähernd gleicher Stärke. Ein zweiter analoger Versuch mit je 275 ccm eines 8 Tage lang dialysierten rotviolettten Sols ($K = 4,75 \times 10^{-5}$) ergab in allen drei Bestimmungen eben noch sichtbaren Arsenspiegel. Auch hier war die Menge im Gesamtsol am größten, das Filtrat enthielt etwas weniger als der Rückstand. Zur Kontrolle wurde durch rotes Terephthalsol bei ca. 90° durch eine halbe Stunde Arsenwasserstoff durchgeleitet. Das Sol veränderte seine Farbe dabei nicht. Nach viertägiger Dialyse mit dreimaligem Wasserwechsel unter Ammoniakzusatz ($K = 9,7 \times 10^{-5}$) wurden 585 ccm ultrafiltriert und in der oben angegebenen Weise auf Arsen untersucht. Auch hier war Arsen in der gleichen Verteilung wie in den früheren Versuchen eben noch nachweisbar.

In einem dritten Versuche wurden 250 ccm rotes dialysiertes Sol ($K = 3,41 \times 10^{-5}$) mit 10 ccm dialysiertem Pferdeserum (1,09 Proz. Eiweiß) versetzt, 24 Stunden stehen gelassen, der blauviolette Niederschlag auf einem Filter gesammelt (8 mg), in Ammoniak gelöst und in der oben angegebenen Weise auf Arsen

untersucht (Au-Rückstand 1 mg). Sowohl Filtrat als auch Niederschlag waren arsenhaltig und zwar enthielt letzterer ungefähr die doppelte Menge. Ein zweiter analoger Versuch führte zu demselben Resultat. In einem mit Säureeiweiß versetztem Goldsol zeigte das Ultrafiltrat kein Arsen, dagegen fand es sich im Rückstand.

Diese Versuche zeigen, daß die bei der Reduktion des Goldchlorids durch Arsenwasserstoff sich bildende arsenige Säure auch durch ausgiebige Dialyse nicht vollständig entfernt werden kann und daß sowohl im Filtrat als auch im Niederschlag sich noch eben nachweisbare Arsenmengen befinden. Ein Zusatz von Eiweiß speziell von Säureeiweiß bedingt eine starke Anreicherung des Arsens im Niederschlag. Ein Kontrollversuch mit arsenhaltigem Terephthalaldehydsol zeigte dieselbe Arsenverteilung. Das nachgewiesene Arsen ist daher nur als eine Verunreinigung zu betrachten und kann nicht als wesentlicher Bestandteil des Goldsols angesehen werden, da es in viel zu geringer Menge enthalten ist (millionstel Gramme) und sich auf Filtrat und Niederschlag ungefähr gleichmäßig verteilt.

Aus sämtlichen angestellten Versuchen haben sich somit keine Anhaltspunkte dafür ergeben, daß das kolloide Gold als Komplexverbindung mit den bei der Reduktion gebildeten Säuren aufzufassen ist.

Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften disperser Systeme.

II. Die Bedeutung der amikroskopischen Phase.

(Eingeg. am 6. Januar 1921.)

Von Fritz Weigert und Hans Pohle (Leipzig).

§ 1. Die Möglichkeit der ultramikroskopischen Deutung des neuen Strahlungs-Effektes.

Die im folgenden wiederzubegebenden Versuche wurden ausgeführt, um festzustellen, ob die in der ersten Mitteilung¹⁾ beschriebenen Farbenveränderungen der Photochloride im natürlichen und linear-polarisierten Licht sich irgendwie durch die Gegenwart ultramikroskopisch nachweisbarer Teilchen deuten lassen.

Die Möglichkeit hierzu lag nahe, weil besonders durch die wichtigen Versuche Siedentopf's gezeigt²⁾ worden war, daß in dem durch

Licht mit fein verteiltem Silber durchsetzten Chlorsilber, als welches ja nach Reinders³⁾ die Photochloride aufzufassen sind, sehr zahlreiche glänzend farbige Ultramikronen vorkommen. Außerdem forderten die merkwürdigen dichroitischen Ultramikronen direkt zu einem Vergleich mit den dichroitischen Veränderungen der Photochloride im linear-polarisierten Licht heraus.

Von Wiener wurde die Farbenanpassung der Photochloride im Sinne eines selektiven Ausbleichens so gedeutet, daß eine Anzahl verschieden absorbierender Stoffe in ihnen enthalten sein soll und daß das Gemisch sich bei farbiger Erregung im Sinne einer geringeren

¹⁾ F. Weigert, Koll.-Zeitschr. 23, 115 (1921).

²⁾ H. Siedentopf, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 12, 27 (1910).

³⁾ Vgl. die Zitate in der I. Mitteilung.

Absorption für die Erregungsfarbe verändert. Diese verschiedenen absorbierenden Stoffe konnten nun die verschiedene Farben abbeugenden Ultramikronen sein, deren Absorption bei der Erregung mit farbigem Licht auf irgendeine Weise abnehmen müßte. Da sie außerdem dichroitisch sind, so kann auch Strahlung einer bestimmten Polarisationsrichtung nur dann eine Absorptionsverminderung bewirken, wenn gerade in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors die Farbe des Teilchens mit der Farbe des Erregungslichtes übereinstimmt. Die Wirkung des Lichtes ist demnach ein selektives Ausbleichen in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors, die in der Tat auch beobachtet wurde.

Auch der sogenannte inverse Effekt, die stärkere Absorption in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors für die erregungsfremden Farben erlaubt eine Deutung mit Hilfe der farbigen dichroitischen Ultramikronen, wenn man die Folgerungen der Mie'schen Theorie⁴⁾ für die Farbe der Ultramikronen verwertet. Danach sollen die kleinen Teilchen vorwiegend kurzwelliges Licht abbeugen und absorbieren, während die Absorption mit zunehmendem Teilchenvolumen immer weiter nach dem langwelligeren Teile des Spektrums wandert. Man kann sich nun vorstellen, daß die dichroitischen Ultramikronen in der Richtung des elektrischen Vektors immer kleiner werden, das Absorptionsband wandert also für diese Schwingungsrichtung von Rot nach Blau, bei Rot-Erregung nimmt also die Absorption in dieser Richtung für Rot ab und für die kurzwelligen Strahlen zu.

§ 2. Indirekte Gründe gegen die Beteiligung der Ultramikronen.

Es sollen nun zunächst drei indirekte Gründe für die Nicht-Beteiligung der Ultramikronen an den Farbenänderungen angeführt werden.

1. Eine Verminderung der Masse des Silbers findet nach den Versuchen in der vorigen Mitteilung nicht statt, es kann also auch kein vollständiges oder teilweises Schwinden der Ultramikronen eintreten, das die Farbenveränderungen hervorruft.

2. Der inverse Effekt tritt nicht nur bei Rot-Erregung, sondern auch bei Blau-Erregung auf. Um auch diese Wirkung auf die obige Art zu deuten, müßte man annehmen, daß die Ultramikronen in der Richtung des elektrischen Vektors wachsen, eine kaum vorstellbare Annahme.

⁴⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. [4] 25, 377 (1908).

3. In der ausführlichen Mitteilung in den Annalen der Physik wurde die Meßmethode für den Dichroismus beschrieben (Ann. VI, A). Es wurde dort gesagt, daß sie mittelst des König-Martens'schen Polarisations-Photometers und mittelst einer empfindlichen Interferenzmethode möglich ist. Im ersten Fall vergleicht man die von der Schicht hindurchgelassenen Anteile horizontal und vertikal polarisierten Lichtes. Wenn man sich nun die polarisiert erregte Photochloridschicht als aus einzelnen dichroitischen Elementen, den Ultramikronen, bestehend denkt, die zerstreut in einem isotropen Medium eingelagert sind, so würden die Messungen mit dem Spektrophotometer direkt die Anzahl derartiger in einer Richtung gelagerter Elemente ergeben. Wir haben ein Gemisch von polarisiertem und natürlichem Licht vor uns.

Die Interferenzmethode beruht auf der Messung der Lage der Achsen von Schwingungsellipsen und gibt nur dann scharfe Resultate, wenn man reines elliptisch polarisiertes Licht hat. Es wurde nun festgestellt, daß beide Meßmethoden denselben Wert für den Dichroismus ergaben, was nur dann möglich ist, wenn die dichroitischen Elemente in dem isotropen Medium so eng gelagert sind, daß ihre Abstände klein im Vergleich zur Wellenlänge sind, denn nur dann kann linear polarisierte Strahlung nach dem Austritt aus dem doppelbrechenden Medium durch Interferenz die Entstehung von reinem elliptisch polarisierten Licht veranlassen. Dies schließt aber gleichzeitig die ultramikroskopische Auflösbarkeit der heterogenen Teilchen aus, da die ultramikroskopische Methode ja gerade auf einen Abstand der Teilchen beruht, der größer als die Wellenlängen des Lichtes ist. Auf eine weitere Anwendung dieser Ueberlegung soll in § 5 eingegangen werden.

§ 3. Ultramikroskopische Beobachtungen an Photochloriden.

Die in § 2 angeführten drei indirekten Gründe gegen eine Deutung des Effektes durch große ultramikroskopisch sichtbare Teilchen mußten durch die direkte Beobachtung ergänzt werden. Die Versuche wurden zunächst mit einem Spaltultramikroskop an verdünnten geschmolzenen Photochloridgelatineemulsionen in Angriff genommen, weil nur das Spaltultramikroskop eine bequeme Beobachtung mit polarisiertem Licht erlaubt. Sie wurden dann aber, allerdings nur im natürlichen Licht, mit dem Kardioid-Ultramikroskop fortgesetzt, dessen

Ueberlegenheit über das Spaltultramikroskop sich auch hier wieder gezeigt hat⁵⁾.

Die Photochloridschichten wurden nach der Vorschrift hergestellt, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist (Ann. II B). Durch Anlaufen der Chlorsilbergelatineschichten im Licht wurde ein hellroter Ton erhalten, und durch längeres Auswaschen in Wasser das von der Präparation in der Schicht enthaltene überschüssige Silbernitrat und die organischen Säuren entfernt. Die Präparate zeigten den Polarisations-effekt sehr deutlich. Sie wurden auf dünnem Glase gegossen und direkt über dem Kardiod-kondensor mit der Oelimmersion untersucht. Das Gesichtsfeld war vollkommen aufgeheilt, man konnte jedoch noch eine körnige Struktur erkennen. Eine Messung und Zählung war aber bei der ungeheuren Anzahl von Ultramikronen ausgeschlossen.

Es war also notwendig, die Emulsion zu verdünnen. Die Versuchsergebnisse mit der verdünnten Emulsion erlauben aber nur dann einen Rückschluß auf die Vorgänge in der konzentrierten merklich gefärbten, wenn nachgewiesen ist, daß sich die optischen Eigenschaften der Teilchen bei der Verdünnung nicht ändern. Da selbstverständlich die durch die linear polarisierte Strahlung auf das System übertragene bevorzugte Richtung durch die Verdünnung der Emulsion vernichtet wird, kamen für diese Feststellungen nur Erregungen im natürlichen Licht in Betracht.

Wie in § 2 und 3 der ersten Mitteilung gezeigt wurde, entsprechen die sogenannten Absorptionsverschiebungen bei Erregung der Photochloride mit farbigem natürlichen Licht vollkommen den dichroitischen Effekten und die Feststellung, daß die Absorptionsverschiebungen bei der Verdünnung bestehen bleiben, genügt für den verlangten Nachweis. Die Versuche wurden spektrophotometrisch in der folgenden Weise durchgeführt. Einige trockene Photochloridgelatineplatten wurden zerschnitten und die eine Hälfte unerregt gemessen, die andere, nachdem sie mit rotgelbem Licht stark erregt war. Mit jedem Plattenstück wurden drei Extinktionsbestimmungen im gelben, grünen und blauen Licht des Quecksilberbogens ausgeführt. Und zwar zuerst an der trockenen Schicht, die außen auf einer mit Wasser gefüllten Küvette von 3 cm Breite, 10 cm Höhe und 1 cm Tiefe befestigt war, dann nachdem die Platte in das Wasser der Küvette versenkt

war, in feuchtem Zustand, und zuletzt, nachdem die Schicht in Wasser abgeschmolzen war, dessen Volumen in Kubikzentimeter der Oberfläche der Schicht in Quadratzentimeter entsprach, in der 1-cm-Küvette. Da die im Wasser aufgequollene Schicht eine Dicke von ca. 0,5 mm hatte, war durch das Schmelzen die Emulsion auf das 20fache verdünnt. Das Licht hatte also in allen Fällen die gleiche Anzahl gefärbter Teilchen zu passieren.

Tabelle I.

	Gelb		Grün		Blau	
	un- erregt	erregt	un- erregt	erregt	un- erregt	erregt
trockene Schicht .	0,59	0,41	0,81	0,85	0,76	1,07
feuchte Schicht .	0,45	0,32	0,65	0,66	0,74	1,10
flüssige Emulsion	0,45	0,32	0,63	0,61	0,75	1,07

Wie aus dem Vergleich der unerregten und erregten trockenen Schicht hervorgeht, war durch die Erregung die bekannte Absorptionsverschiebung eingetreten. Die Extinktion im Gelb hatte sich verkleinert und im Grün und Blau verstärkt. Beim Anfeuchten trat eine weitere Farbänderung im Sinne einer Extinktionsabnahme im Gelb und Grün und einer kaum merklichen im Blau ein. Die Extinktion in der flüssigen Emulsion war dieselbe wie in der feuchten. Die charakteristischen Absorptionsverschiebungen bei Rot-Erregung bleiben also beim Verdünnen erhalten.

Dieser Versuch zeigt gleichzeitig, daß wir es in den Photochlorid-Gelatinesystemen tatsächlich mit Teilchen zu tun haben, die größer sind als die Einzelmoleküle. Falls nämlich die Färbung durch molekulardisperses Silber hervorgerufen wäre, ist eine Veränderung im Licht ohne gleichzeitige chemische Veränderung nur dann denkbar, wenn die Konzentration und Dichte des molekular-gelösten Silbers so groß wäre, daß eine merkliche gegenseitige optische Beeinflussung durch benachbarte Moleküle eintritt. Wenn dies aber der Fall ist, dann kann die Extinktion bei der starken Verdünnung in dem geschmolzenen System nicht unverändert bleiben. Tatsächlich blieb sie aber konstant. Das Ergebnis dieser spektrophotometrischen Versuche führt also zu dem schon vorher als feststehend angenommenen Schluß, daß die Färbung durch Teilchen hervorgerufen ist, welche aus einer großen Zahl von Einzelmolekülen aufgebaut sind. Wenn man diese

⁵⁾ Herrn Siedentopf sind wir für einige technische Ratschläge dankbar.

im Sinne der Nomenklatur Mecklenburg's⁶⁾ als Primärteilchen bezeichnet, so ist es die Aufgabe dieses Abschnittes die Dimensionen der Sekundärteilchen abzugrenzen, zu denen die Primärteilchen zusammengetreten sind.

Wie stabil die Sekundärteilchen sind, geht aus dem oberen Teil der Tabelle II hervor, in der ein ähnlicher Versuch wie in Tabelle I eingetragen ist, bei dem aber die flüssige Emulsion einige Zeit auf 60° erwärmt blieb. Erst nach 30 Minuten trat eine allgemeine Verstärkung der Extinktion ein.

Tabelle II.

	Gelb	Grün	Blau
Unerregt . . .	0,45	0,63	0,75
Rot-erregt . . .	0,29	0,59	0,96
„ 2' bei 60° . .	0,30	0,55	0,99
„ 12' „ 60° . .	0,29	0,57	1,03
„ 30' „ 60° . .	0,39	0,61	1,13
Rot-erregt . . .	0,66	1,29	3,34
„ 15' bei 80° . .	1,27	1,60	∞
„ 30' „ 80° . .	1,53	1,87	∞

Wie aber aus dem unteren Teil der Tabelle II hervorgeht, ist die Zerstörung der ursprünglichen Teilchen bei 80° schon nach 15 Minuten bedeutend.

Die Versuche zeigen, daß man die Emulsionen verdünnen und die Teilchen bei tiefer Temperatur ohne Veränderung erhalten kann⁷⁾. Für die ultramikroskopischen Versuche wurde deshalb ein 6 qcm großes Plattenstück mit der Photochloridschicht in 100 ccm Wasser bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und von der Lösung ein Tropfen auf einem dünnen Objektträger eintrocknen gelassen.

Bei der Beobachtung im Kardioidfokus erschienen im Anfang bei diesen Trockenpräparaten nur sehr wenig farblose Ultramikronen, deren Zahl sich allmählich etwas vergrößerte. Die Teilchen nahmen dabei leuchtende Farben an, die sich langsam veränderten. Die weitere Untersuchung wurde jedesmal an einer frischen Stelle mit farbigen Lichtfiltern vor dem Kondensor ausgeführt. Als Lichtfilter diente ein dunkelrotes Glas, eine mit Filterrot, Filtergrün und Filtergelb (Hoechst) gefärbte Gelatineplatte

und ein Kobaltglas mit einer Kupfersulfatküvette, welche das Rot vollkommen absorbierte.

Nachdem die Schicht eine Zeitlang in der farbigen Kondensorstrahlung belassen war, wurde für einen Augenblick das Filter fortgenommen, um die Farben der Ultramikronen zu beobachten. Dabei zeigte sich, daß hinter der dunkelroten Glasplatte und hinter dem orangeroten Filterrot-Filter auch nach 10 Minuten keine farbigen Ultramikronen entstanden waren, hinter dem Grünfilter bildeten sie sich langsam nach ca. 2 Minuten, hinter dem Gelbfilter nach 1 Minute und hinter dem Blaufilter nach wenigen Sekunden. Je mehr kurzwelliges Licht also im Fokus enthalten war, um so schneller wurden die Ultramikronen farbig.

Dieses Resultat wurde in derselben Weise wiedergefunden, gleichgültig ob man eine unerregte oder eine stark rot-erregte Photochloridschicht für die Präparate verwendet hatte. Die Buntfärbung der Ultramikronen wird also gerade durch die Strahlenarten bewirkt, welche den Aufhellungseffekt und die dichroitischen Effekte am wenigsten zeigen. Umgekehrt verändern die langwelligen Strahlen die Farben der Ultramikronen überhaupt nicht.

Die Farbenänderungen der Teilchen im Fokus, welche schon Siedentopf kurz erwähnte, sind nicht merklich abhängig von der Farbe der Beobachtungsstrahlung. Dies konnte durch umfangreiche statistische Auszählungen und durch die Beobachtung gezeigt werden, daß die Farbenänderungen scheinbar ganz regellos erfolgen. Von zwei unmittelbar benachbarten leuchtenden Teilchen kann das eine das ganze Spektrum von Rot nach Violett und das andere gleichzeitig die Farbenfolge in umgekehrter Richtung durchlaufen. Auch ein und dasselbe Teilchen kann mehrmals über das ganze Spektrum oszillieren.

Die Beobachtungen Siedentopf's über den sehr ausgesprochenen Dichroismus der Teilchen konnten bestätigt werden. Es konnte jedoch bis jetzt noch keine Andeutung einer Beeinflussung dieser Erscheinung durch polarisierte Strahlung beobachtet werden.

Die Versuche wurden dann noch mit der flüssigen Emulsion in der Quarzkammer des Kardioidmikroskops wiederholt und ergaben dasselbe Resultat, daß nur die kurzwelligen Strahlen eine Färbung und Farbenänderung verursachen.

Das Ergebnis dieser Versuche entscheidet die gestellte Frage in demselben Sinne, wie

⁶⁾ W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 262 (1912).

⁷⁾ Qualitativ kamen K. Schaum und E. Schloemann zu einem ähnlichen Resultat, als sie die Farben von bestimmten Silber-Gelatineschichten vor und nach dem Verdünnen verglichen (Zeitschr. f. wiss. Photogr. 5, 118, 1907).

die drei indirekten Gründe, daß die Farbenänderungen bei der farbigen Erregung der Photochloride nicht an die großen direkt sichtbaren Ultramikronen geknüpft ist, denn da in den normalen Emulsionen überhaupt keine farbigen Ultramikronen enthalten sind, kann auch die Farbenanpassung nicht auf das selektive Verschwinden bestimmt gefärbter Teilchen zurückgeführt werden. Da weiter die Erregung im natürlichen Licht, abgesehen von den gerichteten Effekten, zu denselben Farbenverschiebungen führt wie mit polarisiertem Licht, so erübrigt sich die weitere ultramikroskopische Untersuchung im polarisierten Licht.

Die Absorptionsverschiebung und die dichroitischen Verschiebungen bei der farbigen Erregung der Photochloride spielen sich also in heterogenen Teilchen ab, die als optisch amikroskopisch zu bezeichnen sind.

Natürlich kann auf diesem Wege nichts über die Abstände der einzelnen Amikronen erkannt werden, da man sie ja nicht sehen kann. Hier ist die Ueberlegung auf Seite 154 des vorigen Abschnitts heranzuziehen, nach welcher durch gleichgerichtete Teilchen nur dann wahre Doppelbrechung entstehen kann, wenn die Abstände der Teilchen kleiner sind als die Lichtwellen.

Es ist beabsichtigt, die Untersuchung dieser Amikronen mittelst des Tyndallphänomens nach einer fraktionierten Ultrafiltration fortzusetzen, denn ein ganz schwacher grüner Schimmer im ganzen Gesichtsfeld unterschied die rot-erregten Emulsionen bei der ultramikroskopischen Betrachtung von den unerregten. Dies würde dafür sprechen, daß durch die Rot-Erregung die rot-abbeugenden Amikronen an Zahl abgenommen haben.

§ 4. Färbung und Dispersitätsgrad.

In den beiden vorigen Abschnitten wurde indirekt und direkt gezeigt, daß die Farbenänderungen der Photochloride im farbigen Licht durch Veränderungen in so kleinen und so eng beieinander stehenden Teilchen hervorgerufen werden, daß sie durch das Ultramikroskop nicht mehr aufgelöst werden können. Da aber die Farbenänderungen sehr beträchtlich sind, so ist zu schließen, daß auch der Anteil dieser optisch amikroskopischen Teilchen an der Gesamtabsorption der Schicht ein recht bedeutender ist. Allein kommen sie hierfür natürlich nicht in Frage, denn stets konnten sehr zahlreiche Ultramikronen beobachtet werden, die allerdings normalerweise alle farblos sind. Erst durch die

starke Belichtung im Kardioidfokus findet in einer unvergleichlich viel energischeren photochemischen Reaktion als es die Vorbelichtung und die Erregung ist, eine Färbung der einzelnen Ultramikronen statt.

Aus den experimentellen Angaben in der ersten Mitteilung und den dort zitierten früheren Arbeiten kann man ungefähr schätzen, wie groß der Anteil der Absorption ist, der auf die durch Bestrahlung veränderlichen Amikronen kommt. Hierzu sind die photometrischen Extinktionsbestimmungen und die dichrometrischen Messungen zu verwenden.

Nach dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz, welches in der Form

$$E = \log I_0/I = k c d$$

geschrieben sei, ist bei konstanter Schichtdicke d die Extinktion E der Konzentration c der absorbierenden Teilchen proportional. Wenn sich also z. B. bei Rot-Erregung die Extinktion im Gelb um dE verringert hat, so kann man sagen, daß mindestens der Bruchteil dE/E der im Anfang vorhandenen Teilchen ihre ursprünglichen Eigenschaften durch das Licht verloren hat. Dieser Wert bildet aber nur eine untere Grenze, weil die erregten Teilchen wohl sicher auch in diesem Spektralgebiet noch merklich absorbieren. In den anderen kurzwelligeren Farben absorbieren sie sogar stärker als die unerregten Teilchen.

Dieselben Ueberlegungen gelten auch für den Dichroismus $D = \log I_e/I_m$. Wenn man nämlich den extremen Fall annimmt, daß bei polarisierter Erregung die Aufhellung nur in der e -Richtung stattgefunden hat, und daß in der m -Richtung die Teilchen sich überhaupt nicht verändert haben, dann ist $D = dE$ und wenn wir gleichzeitig eine Extinktionsbestimmung E für die unerregte Schicht haben, entspricht D/E dem Anteil, welchen die Amikronen an der Färbung haben. Aber auch dieser Wert stellt nur eine untere Grenze noch deshalb dar, weil die Bedingung, daß in der m -Richtung gar keine Einwirkung stattgefunden hat, aus verschiedenen Gründen sicher nicht zutrifft. Theoretisch wurde die Frage kurz in der ersten Mitteilung über den neuen Strahlungseffekt im § 7 behandelt⁸⁾. Aus den Zahlen der Tabelle I im § 2 der vorangehenden Mitteilung erhält man so für Gelb $dE/E = 10,3$ Proz., aus der Tabelle I im § 3 der vorliegenden Mitteilung für Gelb $dE/E = 30,5$ Proz. für die trockne und 29 Proz. für die feuchte Schicht. Aus der Tabelle II 36 Proz.

⁸⁾ Ber. d. Deutsch. physik. Ges. 21, 490 (1920).

Aus der Fig. 16 im Abschnitt VII B der Annalenarbeit liest man ab, daß der Dichroismus für Gelb nach 20 Minuten $D = 0,37$ und die Anfangsextinktion $E = 1,3$ ist: $D/E = 28,5\text{Proz.}$ Eine Reihe von anderen Bestimmungen ergibt Zahlen von derselben Größenordnung, die immer nur untere Grenzen sind. Es geht hieraus hervor, daß ein sehr beträchtlicher Teil der Gesamtaborption von Teilchen bewirkt wird, die ultramikroskopisch nicht auflösbar sind.

Ueber den Anteil der direkt sichtbaren Ultramikronen an der Lichtabsorption läßt sich vorläufig noch nichts aussagen. Die Tatsache aber, daß eine noch deutlich gefärbte unverdünnte Photochloridschicht im Ultramikroskop noch eine körnige Struktur von Beugungsscheibchen zeigt, spricht dafür, daß die dunklen Zwischenräume zwischen den einzelnen Ultramikronen viel größer sind, als ihr Durchmesser selbst. Die Schwächung des hindurchtretenden Lichtes durch diese relativ spärlich verteilten Partikel kann also nur gering sein.

§ 5. Ueber anisotrope kolloide Systeme.

Im § 2 wurden einige indirekte Gründe dafür angeführt, daß die dispersen Teilchen, welche an dem neuen Effekt beteiligt sind, nicht mehr ultramikroskopisch auflösbar sein können, und die direkten Beobachtungen im Ultramikroskop haben zu demselben Schluß geführt (§ 3).

Die dritte Ueberlegung des § 2 scheint für eine allgemeinere Anwendung brauchbar zu sein, und es soll deshalb hier noch einmal darauf eingegangen werden. Es handelt sich um die Frage, ob Doppelbrechung und ultramikroskopische Auflösbarkeit von gleich gerichteten anisotropen oder gestreckten isotropen Einzelteilchen überhaupt mit einander verträglich sind. Nach der von Wiener entwickelten Theorie der Stäbchendoppelbrechung⁹⁾ wird das Gesamtsystem nur dann anisotrop, wenn der Abstand der einzelnen gestreckten isotropen Elemente, die einen anderen Brechungsexponent als des Dispersionsmittels haben müssen, klein im Vergleich zu den Lichtwellen ist. Dann ist aber das System ultramikroskopisch nicht auflösbar. Falls die gleich gerichteten Einzelteilchen selbst anisotrop und dichroitisch sind, ist prinzipiell eine Aufhellung zwischen gekreuzten Nikols und ein Dichroismus auch

dann denkbar, wenn ihre Abstände groß im Vergleich zu den Lichtwellen sind. Beim Durchgang von natürlichem Licht durch ein solches System wird aber immer nur eine Strahlung austreten, welche aus natürlichem und linear polarisiertem Licht gemischt ist, und beim Durchgang von linear polarisiertem Licht niemals reines elliptisch polarisiertes Licht. Die großen Abstände der Einzelteilchen lassen sich auch nicht durch eine größere Schichtdicke des Mediums ausgleichen, da dann die Interferenzfähigkeit aufhört. Also auch in dem Fall, daß die Komplexe selbst anisotrop und dichroitisch sind, nimmt nur dann das disperse Gesamtsystem die Eigenschaften doppelbrechender Kristalle an, wenn nicht nur die Einzelteilchen klein gegen die Lichtwellen sind, sondern wenn dies auch für ihre Abstände gilt. Es ist also auch dann keine Auflösung durch das Ultramikroskop möglich.

Es kommt also bei der Untersuchung anisotroper nicht kristalliner Systeme darauf an festzustellen, ob sie im Stande sind, linear polarisiertes Licht in reines elliptisch polarisiertes Licht umzuwandeln oder nicht, um zu entscheiden, ob die Elementarteilchen ultramikroskopisch auflösbar sind oder nicht.

Für den Fall der Photochloride, welche durch polarisierte Erregung anisotrop und dichroitisch geworden sind, wurde das Auftreten reinen elliptisch polarisierten Lichtes unter geeigneten Bedingungen durch die Interferenzmethode zur Bestimmung des Dichroismus erwiesen. Aber auch für ein flüssiges anisotropes System wie das von Freundlich¹⁰⁾ und seinen Mitarbeitern eingehend untersuchte Vanadinpentoxydsol ist, gilt dasselbe. Es tritt durch die Lösung kein gemischtes Licht hindurch, wie Diesselhorst und Freundlich¹¹⁾ durch folgenden Versuch zeigen konnten. Die beiden Bilder, welche in einem Spektrometer mit einem Prisma von strömendem Vanadinpentoxydsol von der roten Wasserstofflinie entstehen, sind scharf getrennt und enthalten reines linear polarisiertes Licht von horizontaler und vertikaler Schwingungsrichtung.

Es kann also für diese beiden dispersen Systeme hieraus geschlossen werden, daß die Mizelle, welche durch ihre Form und bestimmte Richtung die Anisotropie verursachen, so nah stehen, daß sie ultramikroskopisch nicht auflösbar sind. Die in einem solchen System direkt sichtbaren

¹⁰⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. Elektr. 22, 27 [1916]; (Zusammenfassung).

¹¹⁾ H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Physik. Zeitschr. 16, 422 (1915).

⁹⁾ O. Wiener, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. 61, 113 (1909); 62, 255 (1910); — Abh. ders. Ges. 32, Nr. 6 (1912).

Ultramikronen, also die langgestreckten Teilchen im Vanadinpentoxydsol und die farblosen, gefärbten und dichroitischen Ultramikronen der Photochloride, haben praktisch nichts mit der beobachteten Anisotropie des Gesamtsystems zu tun.

Man kennt nun eine Reihe von anderen nicht kristallisierten anisotropen Systemen, für welche derselbe Schluß schon allein aus dem Grunde berechtigt ist, weil man imstande ist, die Anisotropie durch Kompensatoren zu messen. Dies ist nur beim Auftreten von reinem elliptisch polarisiertem Licht möglich. Hierzu gehören in erster Reihe die natürlichen Fasern und die aus ihnen hergestellten Materialien wie Kollodium usw., für welche die Mizellarstruktur aus anderen Gründen schon lange angenommen wird. Aber auch die zahlreichen bekannten Fälle von accidenteller Doppelbrechung durch äußere gerichtete Wirkungen mechanischer, elektrischer und magnetischer Art gehören hierher, wenn es auch noch nicht sicher feststeht, ob die amikroskopischen eng bei einander stehenden gerichteten Einzelteilchen molekular-dispers sind oder aus größeren Molekülgruppen bestehen.

§ 6. Ueber die Farbe kolloider Systeme.

Die im Abschnitt 4 aus den direkten Beobachtungen an den Photochloriden abgeleiteten Folgerungen, daß ein sehr beträchtlicher Anteil der Lichtabsorption durch ultramikroskopische nicht auflösbare Mizelle bedingt wird, läßt sich in ähnlicher Weise, wie dies im vorigen Abschnitt für die Anisotropie durchgeführt wurde, auch für die Farbe disperser Systeme verallgemeinern. Die Beobachtungen über Photoanisotropie an Farbstoffschichten, welche im § 7 der ersten Mitteilung beschrieben wurden, zeigen zunächst, daß in diesen Systemen ganz analoge Verhältnisse herrschen wie in den Photochloridschichten. Es liegt hier ein wahrer Dichroismus vor, der zu einer Drehung der Schwingungseellipse des elliptisch polarisierten Lichtes führt, wie sie in der ausführlichen Arbeit in den Annalen der Physik im Abschnitt IV, A beschrieben wurde¹²⁾.

Nun ist es in dem Fall, daß die gefärbten Systeme fest sind, häufig sehr leicht, sie durch äußere Druck- oder Zugwirkungen anisotrop zu machen (in flüssigen Systemen ist dies in einigen Fällen wohl durch Strömungsversuche

möglich) und es muß durch Analyse der hindurchtretenden Strahlung festgestellt werden, ob dadurch auch die Färbung rein dichroitisch wird oder nicht. Hieraus lassen sich dann Rückschlüsse auf den Zustand der färbenden Mizelle ziehen.

Ein sehr einfaches Hilfsmittel für diese Feststellung bietet die bekannte, schon im § 5 der vorigen Mitteilung erwähnte Tatsache, daß feste Gelatine- oder Kollodiumschichten auf Glas anisotrop sind, und eine optische Achse in der Richtung der Schichtnormale haben. Falls eine gefärbte derartige Schicht dichroitisch ist, erkennt man dies bei starken Effekten leicht, wenn man mit einem Nikol'schen Prisma schief durch die Farbschicht gegen das Licht blickt. Diese Beobachtungsart wird erleichtert, wenn man die gefärbte Kollodium- oder Gelatineschicht auf der Hypothenusenfläche eines rechtwinkligen Reflexionsprismas aufträgt oder mit Zedernöl oder Kanadabalsam befestigt, und sie mit der Hypothenusenfläche eines anderen gleichartigen Prismas mit einem ähnlichen Bindemittel bedeckt. Das Licht tritt dann normal durch denselben entstandenen Würfel hindurch, und störende Reflexions- und Polarisationserscheinungen werden vermieden. Diese Herstellung von accidentellen Dichroismus ist ähnlich wie die von Ambronn und Zsigmondy¹³⁾ vor langer Zeit vorgeschlagene, eine feuchte gefärbte Haut im gedehnten Zustand trocknen zu lassen.

Der Nachweis, ob hier ein echter vollkommener Dichroismus auftritt, ist nun im Polarisationsmikroskop auf folgende Weise zu erbringen. Wenn die Normale zur schiefen Schicht in Diagonalstellung zu den gekreuzten Prismen steht, erscheint das aufgehellte Gesichtsfeld in dem Falle, daß die Farbstoffteilchen dichroitisch geworden sind, in einer anderen Farbe, als sie die Farbstoffschicht unter gewöhnlichen Bedingungen hat. Dies erkennt man deutlich, wenn man zum Vergleich einen ähnlichen Würfel mit einer farblosen Gelatine- oder Kollodiumschicht in der Diagonalstellung zwischen die gekreuzten Nikols legt und das aufgehellte Gesichtsfeld durch das zu untersuchende Farbenfilter betrachtet. Endlich erhält man sehr auffallende Farbenerscheinungen, wenn man einen gewöhnlichen Quarzkeil gleichzeitig mit der dichroitischen Schicht im Polarisationsapparat betrachtet. Es erscheinen dann anomale Anordnungen der Interferenzfarben, wie sie in ähnlicher Weise dem Mineralogen be-

¹²⁾ Vgl. Ann. d. Phys. 63, 701 (1920); Fig. 9.

¹³⁾ H. Ambronn u. R. Zsigmondy, Ber. K. Sächs. Ges. der Wiss., Sitzung v. 31. Juli 1899.

kannt sind, wenn er keilförmige Schiffe aus Mischkristallen von Stoffen verschiedener optischer Eigenschaften untersucht. Sie sind von Ambronn¹⁴⁾ in einer schönen Figurentafel abgebildet worden. Auch hier ist der Vergleich mit der farblosen Gelatineschicht und dem getrennten Farbfilter sehr überzeugend.

Die anomalen Farben und Farbenfolgen entstehen bei wahren Dichroismus deshalb, weil er für die verschiedenen Farben verschieden stark ist. Die Winkel, um welche die Schwingungsellipsen gedreht werden, sind also nicht für alle Farben gleich.

Die Untersuchung der im § 7 der ersten Arbeit beschriebenen Farbstoffsysteme nach dieser Methode hat nun gezeigt, daß ein wahrer Dichroismus bei allen den Farbstoff-Kollodiumschichten vorhanden ist, welche auch den neuen Effekt zeigen. Es sind dies die Cyanine, die substituierten Fluoreszeine, Fuchsin, Malachitgrün, Methylviolett und Methylenblau. Dagegen war eine Cyanin-Gelatineschicht unter diesen Bedingungen nicht dichroitisch. Sie ist auch nicht merklich lichtempfindlich. Hierüber soll im Zusammenhang später berichtet werden.

Die systematische Untersuchung dieser optischen Eigenschaften gefärbter disperser Systeme, zu denen auch die gefärbten Gläser, die durch Metalle oder Farbstoffe gefärbten Kristalle, die natürlichen Fasern und wahrscheinlich auch die flüssigen Kristalle gehören, scheint geeignet zu sein, unsere Kenntnis über den Aufbau der färbenden Bestandteile der Systeme zu erweitern. Die dichroitische Färbung von natürlichen Fasern und ihren chemischen Umwandlungsprodukten ist schon von Ambronn¹⁴⁾ eingehend untersucht und zusammenfassend in einer neuen Abhandlung¹⁵⁾ beschrieben worden, welche viele der hierher gehörigen Fragen anschaulich behandelt.

Wenn auch nach den Ausführungen dieses und des vorangehenden Abschnittes das Auftreten wahrer Anisotropie und echten Dichroismus gewisse Rückschlüsse auf die Struktur des dispersen Systemes zuläßt, so ist die Umkehrung dieser Regeln zunächst noch nicht erwiesen.

§ 7. Schluß.

Die in der vorliegenden Mitteilung wiedergegebenen Versuche wurden ausgeführt, um festzustellen, ob die ultramikroskopische Untersuchung der im farbigen Licht veränderten Photochloride näheren Aufschluß über die Veränderung der Einzelteilchen des kolloiden Systems bringen kann. Das Ergebnis war ein negatives, da gezeigt werden konnte, daß die an den Effekten beteiligten Sekundärteilchen nicht ultramikroskopisch auflösbar sind. Da weiter aus den spektrophotometrischen Messungen folgt, daß die Teilchen, welche die Farbenänderungen zeigen, größer als Einzelmoleküle sind, so muß man schließen, daß nur amikroskopische Mizelle an den Effekten beteiligt sind.

Nach der Theorie der Stäbchendoppelbrechung von O. Wiener ist eine wahre Doppelbrechung in Systemen, welche eine große Anzahl gleichgerichteter Einzelteilchen enthalten, nur dann zu erwarten, wenn ihre Dimensionen und ihr Abstand kleiner als die Lichtwellen sind. Die durch die farbige Erregung bewirkten Absorptionsverschiebungen und dichroitischen Effekte der Photochloride sind also an Amikronen gebunden, deren Abstände kleiner als die Lichtwellenlängen sind.

Es wurde aus einigen quantitativen Messungen berechnet, daß der Anteil der Färbung der Photochloride, welche durch diese optischen Amikronen bewirkt wird, ein recht beträchtlicher ist. Der größte berechnete Wert, welcher aber nur eine untere Grenze angibt, ist 36 Proz.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung dieses Einzelfalles lassen sich auf andere anisotrope und dichroitische disperse Systeme, von denen einige bekannt sind, verallgemeinern. Der Nachweis, daß es sich bei einem solchen um ein wahres anisotropes System handelt, wie es in einem doppelbrechenden Kristall vorliegt, und der mit den bekannten Methoden der Kristalloptik erbracht werden kann, ist gleichzeitig ein Anzeichen dafür, daß die optischen Eigenschaften des Systemes durch amikroskopische Mizelle bedingt sind, deren Abstände kleiner sind als die Lichtwellen, und daß die sichtbaren großen Ultramikronen nur zu einem geringen Teil daran beteiligt sind. Für den allgemeinen Fall ist nur noch die Frage zu entscheiden, ob diese gleichgerichteten Einzelteilchen mit den Molekülen identisch sind. Alle Anzeichen, die in anderem Zusammenhang diskutiert werden sollen, sprechen jedoch dafür, daß dies nicht der Fall ist, und

¹⁴⁾ H. Ambronn, Wiedem. Ann. 34, 340 (1888); Arch. f. d. ges. Physiol. 44, 301 (1889); Ber. d. Deutsch. bot. Ges. 6, 226 (1888); ebenda 7, 103 (1889); Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. 48, 613 (1896).

¹⁵⁾ H. Ambronn, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., Sitzung v. 28. März 1919; Zeitschr. f. Kristallographie 52, 48 (1913).

daß zeitlich merklich beständige anisotrope und polarisierende Eigenschaften nichtkristallisierter Systeme an größere Molekularkomplexe gebunden sind. Der Anteil der Nägeli'schen Mizelle¹⁶⁾, welche mit diesen amikroskopischen

¹⁶⁾ C. Nægeli, Die Stärkekörner, 332 (1858).

Molekülhaufen oder vielleicht auch mit den von Drucker¹⁷⁾ diskutierten komplexen Molekülen identisch sind, an den optischen Eigenschaften der dispersen Systeme scheint demnach größer zu sein, als meistens angenommen wird.

¹⁷⁾ C. Drucker, Molekularkinetik und Molekular-association (Leipzig 1912), 515 ff.

Weitere Untersuchungen über das Bechhold'sche Kapillarphänomen.

Von W. Kraus.

(Eingegangen am 26. Dezember 1920.)

(Aus dem Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M. Direktor: Prof. Dr. H. Bechhold.)

Bei einer Reihe von Versuchen mit verschiedenem Material (Kieselgur, unglasiertes Porzellan usw.) hatte H. Bechhold die Beobachtung gemacht, daß aus Salzlösungen, mit denen jene Körper getränkt waren, das Salz beim Trocknen sich an der Oberfläche anreichert, während im trocknen Kern keine Salze mehr nachzuweisen sind. H. Bechhold hatte bereits den Nachweis erbracht, daß es sich hier um eine Allgemeinerscheinung handelt; er konnte sie bei Salzen ein-, zwei- und dreiwertiger Kationen feststellen¹⁾. Durch Herrn Professor Bechhold war mir die Aufgabe gestellt worden, die Gesetzmäßigkeiten und Ursachen dieses Vorganges zu untersuchen.

Qualitative Vorversuche.

Mit Kupfersulfatlösungen getränkte Gipsstückchen zeigen nach dem Trocknen das Salz besonders an den Stellen der stärksten Verdunstung, an den Ecken und Kanten, angereichert. Das Innere der aufgebrochenen Gipsstücke erweist sich beim Betupfen mit Schwefelammon frei von Kupfer. Trocknet der Gips in zylindrischen oben offenen Glasgeräten, so ist das Kupfersulfat nur an der freien Oberfläche, nicht aber an der vor Verdunstung geschützten seitlichen und der unteren Oberfläche angereichert. Für das Zustandekommen der Erscheinung ist also Verdunstung notwendig.

Methodik.

Als Material wurden Kieselgur- und Bimssteinstückchen, sowie Gips verwendet. Erstere wurden mit den Salzlösungen (NaCl) getränkt,

¹⁾ H. Bechhold, Ein Kapillarphänomen (Koll.-Zeitschr. 27, 229, 1920).

der Gips mit Kupfersulfatlösung in Glasgefäßen angerührt. Die Trocknung der Kieselgur- und Bimssteinstückchen erfolgte freiliegend, die der Gipsblöcke innerhalb der Glasgefäße. Nach vollendeter Trocknung (im Exsikkator unter zeitweisem Evakuieren) wurden die Stücke in möglichst gleichmäßige Teile geteilt und auf den Salzgehalt in den einzelnen Schichten geprüft. Für vergleichende Zwecke würde die Salzverteilung auf gleiche Gewichtsmengen Substanz der einzelnen Schichten umgerechnet.

Quantitative Untersuchung.

I. Ausschaltung der Verdunstung.

Ein mit 3,2 Proz. NaCl-Lösung getränktes Kieselgurstückchen wurde zur Vermeidung der Verdunstung 64 Stunden in einer feuchten Kammer aufbewahrt. Die Schichten sind von außen nach innen mit Nr. 1—4 numeriert.

Es ergaben sich folgende Werte für die Wasserverteilung:

Schicht	Gewicht der ganzen Schicht	Wassergehalt der ganzen Schicht in g	Wassergehalt von 1 g Schicht in g
1.	2,5438	1,2746	0,5010
2.	1,8214	0,9022	0,4953
3.	2,3206	1,1450	0,4934
4.	1,7108	0,8484	0,4953

Die Bestimmung des NaCl wurde titrimetrisch nach Rothmund und Burgstaller²⁾ vorgenommen.

Das Kochsalz verteilte sich in denselben Schichten in folgender Weise:

²⁾ V. Rothmund u. A. Burgstaller, Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 320 (1909).

Schicht	Gewicht der ganzen Schicht in g	NaCl-Gehalt der ganzen Schicht in g	NaCl-Gehalt von 1 g Schicht in g	NaCl Proz.-Gehalt der Lösung in 1 g Schicht berechnet aus Wasser- und Kochsalzgehalt
1.	2,5438	0,0412	0,0162	3,23 Proz. NaCl
2.	1,8214	0,0295	0,0162	3,27 Proz. NaCl
3.	2,3206	0,0380	0,0164	3,32 Proz. NaCl
4.	0,7108	0,0275	0,0161	3,24 Proz. NaCl

Wasser und. Kochsalz sind somit in der feuchten Masse gleichmäßig über das ganze Stück verteilt. Die Abweichungen [(+) 0,03 Proz. bis (+) 0,12 Proz.] sind wohl auf Verdunstung während des Wägens zurückzuführen.

II. Der Einfluß der Konzentration.

1. Ein mit 3,2 Proz. NaCl-Lösung getränktes Kieselgurstückchen wurde bei ca. 80—90° bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet. Die NaCl Bestimmung ergab:

- a) Äußere Schicht: 1,1864 g Substanz, 0,03276 g NaCl.
 b) Kern: 0,1852 g Substanz, geringste Spuren einer Trübung mit Silbernitrat, die sich mit $\frac{1}{10}$ n-Lösung nicht mehr quantitativ festlegen lassen.

2. Ein mit gesättigter Kochsalzlösung getränktes Kieselgurstückchen wurde bei 100—150° zum Trocknen gebracht und in 4 Schichten eine Kochsalzbestimmung vorgenommen.

Schicht	Gewicht der ganzen Schicht in g	NaCl-Gehalt der ganzen Schicht in g	NaCl-Gehalt von 1 g Schicht in g
1.	4,2692	1,3690	0,3207
2.	1,3042	0,0757	0,0581
3.	1,1194	0,0526	0,0471
4.	0,6000	0,0263	0,0438

Das Salz reichert sich also auch aus gesättigten Lösungen an der Oberfläche an, wenn auch nicht so quantitativ wie aus verdünnten Lösungen.

III. Der zeitliche Verlauf des Vorganges.

Drei ungefähr gleich große, mit 3,2 Proz. Kochsalzlösung getränkte Kieselgurstückchen blieben bei Zimmertemperatur liegen und wurden in Zeitabständen von 15, 38, 64 Stunden untersucht.

Wasserverteilung in 1 g Schicht.

Schicht	a) sofort nach Tränkung nach Versuch I	b) nach 15 Stunden	c) nach 38 Stunden	d) nach 64 Stunden
1.	0,5010	0,3318	0,1797	0,0276
2.	0,4953	0,3473	0,1731	0,0571
3.	0,4934	0,3663	0,1700	0,0537
4.	0,4953	0,3806	0,1719	0,0639

Kochsalzverteilung in 1 g Schicht:

Schicht	a) sofort nach Tränkung	b) nach 15 Stunden	c) nach 38 Stunden	d) nach 64 Stunden
1.	0,0162	0,0215	0,0337	0,0372
2.	0,0162	0,0206	0,0269	0,0336
3.	0,0164	0,0185	0,0237	0,0285
4.	0,0161	0,0187	0,0186	0,0283

Nach Versuch I sind die Kapillaren zunächst gleichmäßig gefüllt. Die Trocknung der imbierten Stücke erfolgt nicht in der Weise, daß die äußersten Schichten zunächst wasserfrei werden. Eine vollkommene Trocknung der äußersten Schicht ist auch nach 64 Stunden noch nicht eingetreten. Dies ist nur möglich, wenn aus den inneren Schichten dauernd Lösung nach der Oberfläche transportiert wird, die dort durch Verdunstung eine Konzentration erfährt.

Dieses will besagen, daß bei porösen Körpern das Eintrocknen in ähnlicher Weise vor sich geht, wie es von Zsigmondy³⁾ für die Entwässerung des Kieselsäuregeles festgestellt wurde. Zsigmondy beobachtete, daß das Eintrocknen von Gelen gewöhnlich nicht von außen nach innen erfolgt, sondern daß die Flüssigkeit infolge der Zugwirkung, die durch die Oberflächenspannung gegen den Dampfraum konkaver Menisken bedingt ist, einen kapillaren Aufstieg erfährt.

IV. Eintrocknen von porösen Körpern, die mit gelatinehaltigen Salzlösungen getränkt waren.

a) Ein mit einer zweiprozentigen Gelatine-lösung, enthaltend 3 Proz. NaCl, getränktes Bimssteinstück wurde bei Zimmertemperatur getrocknet. Kochsalz und Gelatine (bestimmt als gerbsaurer Leim) waren in folgender Weise in gleichen Gewichtsmengen der einzelnen Schichten verteilt:

Schicht	NaCl Gehalt in 1 g Schicht in g	Gerbsaurer Leim in 1 g Schicht in g
1.	0,00536	0,00519
2.	0,00231	0,00356
3.	0,00281	0,00672
4.	0,00286	0,00611

³⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (1918), 226.

Die Lösung in den Kapillaren ist nicht vollkommen nach außen gewandert. Dies ist bedingt durch die hohe Viskosität der zweiprozentigen Gelatinelösung.

b) Trocknung eines mit zweiprozentiger Gelatinelösung, enthaltend 3 Proz.

NaCl getränkten Bimssteinstückchen bei 90°. Kochsalz- und Gelatineverteilung in 1 g Schicht:

Schicht	Kochsalz in 1 g Schicht in g	Qualitative Bestimmung der Gelatine als gerbsaurer Leim in 1 g Schicht
1.	0,0059	Starker Niederschlag
2.	0,0019	Schwacher Tyndall
3.	Spuren von Trübung quant. mit $\frac{1}{10}$ n-Lösung nicht bestimmbar	—
4.	desgleichen	—

Mit steigender Temperatur mußte die Viskosität abnehmen, Gelatine und Salz mußten in

erhöhtem Maße an der Oberfläche angereichert sein.

Die Viskosität der zweiprozentigen Gelatinelösung hatte durch die erhöhte Temperatur derartig abgenommen, daß die Lösung aus den innersten Schichten quantitativ durch die Kapillaren durchlaufen konnte.

* * *

Die weiteren Untersuchungen wurden durch Anrühren von Stuckgips mit Kupfersulfatlösungen in Glasgefäßen und Trocknung derselben innerhalb der Glasgefäße durchgeführt.

Um Vergleiche zu ermöglichen, wurde die normale Verteilung von Kupfersulfat in einem Gipszylinder nach Volhard bestimmt. 25 g Gips mit einer Lösung von 2,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 18 ccm destilliertem Wasser angerührt.

(Numerierung der Schichten von oben nach unten.)

Trocknung im Exsikkator unter zeitweisem Evakuieren.

Schicht	Gewicht $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 2 g Gips in g	Gewicht der ganzen Schicht in g	Gewicht $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in ganzer Schicht in g	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Gehalt der ganzen Schicht in Proz. angenommener gleichmäßiger Verteilung $\frac{1,914 \text{ g}}{7} = 0,2734 \text{ g} = 100$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Gehalt der ganzen Schicht in Proz. der Gesamt- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Menge
1.	0,7894	3,0112	1,1885	(+) 434,7 Proz.	62,10 Proz.
2.	0,1199	4,2208	0,2530	(-) 92,54 „	13,20 „
3.	0,0648	3,3990	0,1102	(-) 40,31 „	5,76 „
4.	0,0500	2,7190	0,0680	(-) 24,87 „	3,55 „
5.	0,0399	3,6649	0,0732	(-) 26,77 „	3,82 „
6.	0,0325	4,9338	0,0801	(-) 29,52 „	4,22 „
7.	0,0300	9,4052	0,1410	(-) 51,57 „	7,37 „

Wesentlich für vergleichende Zwecke sind nur die Werte der Spalte 2. Die Prozentwerte in Spalte 5 und 6 sind nur annähernd zur Beurteilung heranzuziehen, da die Höhe der Werte durch die Variation des Gewichtes der einzelnen Schichten mit beeinflußt wird.

Bei diesem Versuch sind die Salze nicht so quantitativ kapillar hochgestiegen, wie bei den Kieselgur- und Bimssteinstückchen. Dies scheint dadurch bedingt zu sein, daß der Gipszylinder innerhalb des Gefäßes nur eine freie Oberfläche aufweist. Da die Kapillaren innerhalb des Gipszylinders sicherlich nach allen Richtungen verlaufen, so dürften die Möglichkeiten zur Entleerung in diesem Falle vermindert sein.

V. Der Einfluß der Benetzung.

Gipspulver wurde mit einer Lösung von Paraffin in Aether gleichmäßig getränkt und der

Aether durch Verdunsten entfernt, so daß der Gips 4 Proz. Paraffin enthielt. Dieser „paraffinierte“ Gips wurde mit Kupfersulfatlösung angerührt und im Glasgefäß getrocknet. Zur Bestimmung der Kupfersulfatwerte wurde das Paraffin verascht, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Wasser ausgewaschen.

25 g paraffinierter Gips, getränkt mit einer Lösung von 2,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 18 ccm H_2O (s. Tabelle auf S. 164).

Nach Spalte 2 befinden sich in der gleichen Gewichtsmenge der obersten Schicht bedeutend geringere Kupfersulfatmengen (absolut), als bei der Austrocknung ohne Paraffinzusatz. Im übrigen ist die Verteilung des Kupfersulfates eine ziemlich gleichmäßige. Nur die Schicht 3 weicht wesentlich ab, in geringem Maße auch Schicht 6. Beim Zersägen des

Schicht	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 2 g Gips in g	Gewicht der ganzen Schicht in g	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Gehalt der ganzen Schicht in g	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Gehalt der ganzen Schicht in Proz. angenommener gleichmäßiger Verteilung $\frac{2,037}{7} = 0,2892 \text{ g} = 100$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Gehalt der ganzen Schicht in Proz. der gesamten gefundenen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - Menge
1.	0,4621	6,7574	1,5614	(+) 539,8 Proz.	77,13 Proz.
2.	0,0350	4,5706	0,0799	(-) 27,63 "	3,95 "
3.	0,0749	3,3750	0,1264	(-) 43,71 "	6,25 "
4.	0,0300	4,0210	0,0603	(-) 20,85 "	2,98 "
5.	0,0300	3,3930	0,0509	(-) 17,60 "	2,51 "
6.	0,0350	2,7511	0,0481	(-) 16,63 "	2,38 "
7.	0,0300	6,4170	0,0962	(-) 33,28 "	4,76 "

Gipszylinders zeigte es sich, daß mit Schicht 3 ein Hohlraum beginnt, der sich durch die Schichten 3, 4 und 5 erstreckt und in Schicht 6 endigt, entstanden durch das Herausziehen des Glasstabes aus der nicht rasch abbindenden Gipsmasse. Es ist also am oberen und unteren Abschluß des Hohlraumes Substanz angereichert, in den mittleren Teilen des Hohlraumes tritt dies nicht so deutlich in Erscheinung, weil dort die Oberfläche anscheinend gleichwertig war. So läßt sich beispielsweise die Entstehung von Kristalldrüsen erklären.

VI. Der Einfluß der Adsorption.

Für diese Versuche wurde Filtrierpapier gleichmäßig mit Lösungen getränkt. Um die Auswitterung zu ermöglichen, wurden die Streifen zwischen Glasplatten gepreßt. Das eine Ende ragte heraus. An dieser freien Oberfläche erfolgt die Verdunstung. Die Lösungen rücken aus den bedeckten Teilen des Filtrierpapiers nach den Stellen der Verdunstung vor und lagern dort die gelösten Substanzen ab. Verwendet wurde Filtrierpapier Schleicher & Schüll Nr. 595.

Bei diesen Versuchen zeigte es sich, daß gelöste Stoffe, die beim Eintauchversuche nach Goppelsroeder kapillar hochsteigen, also vom Filtrierpapier nicht adsorbiert werden, auch beim Trocknen kapillar auswandern, daß hingegen gelöste Stoffe, die beim Eintauchversuch infolge Adsorption nicht hochsteigen, auch beim Trocknen nicht mehr kapillar auszuwandern vermögen.

Während bei den Lösungen 1—4, die beim Eintauchversuch nicht oder nur sehr wenig adsorbiert werden, starke Konzentrationsverschiebungen nach dem herausragenden Teil zu beobachten sind, werden dieselben bei den Farbstoffen 5—7 weniger deutlich, bei den stark adsorbierten Farbstoffen 7 und 8 bleiben sie überhaupt aus.

A. Kapillares Hochsteigen von Lösungen (1—2 Proz.) in Filtrierpapier. Eintauchzeit 1 Stunde. Eintauchzone 1 cm.

Lösungen	Steighöhe	
	Farbstoff	Wasser
1. Kupfersulfat (10 Proz.)	185 mm	185 mm
2. Wasserblau	197 "	197 "
3. Kollargol	175 "	185 "
4. Gem. Triazid	144 "	144 "
5. Safranin	120 "	180 "
6. Kolloide Indigolösung	120 "	130 "
7. Methylenblau	35 "	195 "
8. Benzopurpurin	14 "	154 "

B. Kapillares Auswandern derselben Lösungen aus Filtrierpapier. Farbwerte nach 24 Stunden Trocknung.

Lösungen	Farbe am herausragenden Teil des Streifens	Farbe der Streifen innerhalb der Glasbedeckung
1. Kupfersulfat	lasurblau	weiß
2. Wasserblau	tief dunkelblau	bläulich
3. Kollargol	gleichmäßig silbergrau (metallschimmer)	schwach bräunlich
4. Gem. Triazid	an Kanten tief dunkelbraun, näher am Glasrande rot	schwach bläulich grün
5. Safranin	tief dunkelrot mit Dichroismus des festen Farbstoffes	satt braunrot
6. Koll. Indigolösung	dunkelblau, nur wenig verstärkt	dunkelblau
7. Methylenblau	wie innerhalb der Glasplatten	wie herausstehender Teil
8. Benzo-purpurin	wie innerhalb der Glasplatten	wie herausstehender Teil

Durch das kapillare Auswittern können die adsorbierten Komponenten von Farbstoffgemischen leichter erkannt werden, als durch den kapillaren Aufstieg beim Eintauchversuch. Beim

Trocknen von Filtrierpapierstreifen, die mit stark verdünnter Triazidlösung getränkt sind, können die Farbstoffkomponenten Orange G, Säurefuchsin und Methylengrün nebeneinander erkannt werden. Innerhalb der Glasplatten findet man blaugüne Töne, am herausragenden Ende rosa und orange Töne. Die Erkennung der drei Komponenten nebeneinander gelingt beim kapillaren Eintauchversuch nicht, da der aus der Lösung kommt wieder nachsteigende am wenigsten adsorbierte Farbstoff die adsorbierten Farben überdeckt.

VII. Der Einfluß der Dispersität.

Nach Tabelle B reichern sich sowohl typische Kristalloide, wie Kupfersulfat, als auch ausgesprochene Kolloide, wie kolloides Silber, Indigo beim Verdunsten je nach der Adsorbierbarkeit an der Oberfläche an. Die Fähigkeit auszuwintern kommt nicht, wie P. Rohland⁴⁾ berichtet, den Kristalloiden allein zu, sondern ist von der Dispersität der gelösten Stoffe unabhängig.

VIII. Das Eintrocknen von Lösungen in Tropfenform.

Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen konnten ähnliche Anreicherungen, wie in porösen Körpern, auch beim Eintrocknen von Lösungen in Tropfenform beobachtet werden. Die Versuchsanordnung ist besonders geeignet, den Einfluß der Benetzung beim Eintrocknen vor Augen zu führen. Nach dem Trocknen von Tropfen auf nicht benetzten Unterlagen, z. B. einer mit Paraffin überzogenen Unterlage, zeigt sich die Substanz, gleichgültig ob kristalloid oder kolloid, vollkommen gleichmäßig verteilt. Findet die Trocknung dagegen auf benetzten Unterlagen, z. B. mit Chromschwefelsäure gereinigten Glasplatten, statt, so ist der größte Teil der gelösten Substanz nach dem Eintrocknen am Tropfenrande in Form einer scharfen Linie oder eines schmalen Bandes angereichert. Für das Zustandekommen dieser Salzverteilung ist Verdunstung notwendig; bei Aufbewahrung in einer feuchten Kammer zeigen sich auch nach einiger Zeit keine Konzentrationsverschiebungen nach dem Rande hin. Die Salzanreicherung kommt dadurch zustande, daß die Flüssigkeit infolge ihres Bestrebens, einmal benetzte Teile der Glasplatte immer wieder zu benetzen, nach den Stellen, wo eine Einengung des Tropfens

erfolgt, vorrückt. Dieses Bestreben der Lösung konnte mikroskopisch und ultramikroskopisch an der Bewegungsrichtung der Mikronen und Ultramikronen einer kolloiden Indigolösung im hängenden Tropfen beobachtet werden.

Auch bei diesen Eintrocknungsversuchen spielt die Viskosität der Lösungen eine Rolle. Tropfen von Gelatine, dialysierter Kieselsäure und Eisenoxhydrolysolösung zeigen auch auf benetzten Unterlagen am Rande meist nur einen kleinen Wulst, das Innere ist bis auf einen kleinen Rest des innersten Teiles vollkommen gleichmäßig mit Substanz versehen. Die größten Substanzansammlungen sind im innersten Teil des eingetrockneten Tropfens, am besten erkenntlich bei eingetrockneten Eisenoxhydrolysolösungen an der dunkleren Farbe. Die Viskosität dieser Lösungen verhindert eine vollkommene Ausbreitung nach dem Rande hin. Die geringe Anreicherung am Rande dürfte auf das erste Stadium des Eintrocknens der noch stark verdünnten Lösung von geringer Viskosität zurückzuführen sein. Die große Viskosität der Tropfen bringt es mit sich, daß an den Stellen der größten Schichtdicke und damit der größten Flüssigkeitsmengen auch die größten Substanzmengen abgelagert sind. Diese Eintrocknungserscheinungen werden bei Gelen noch durch andere Erscheinungen überlagert. Liesegang⁵⁾ berichtet, daß beim Trocknen von Gelen eine Wanderung von diffusiblen Substanzen in der Richtung vom Rande zur Mitte stattfindet. Der diffusible Körper bewegt sich nach jenen Stellen hin, welche einen höheren Wassergehalt besitzen. Dabei können nach Liesegang in Gelatinegallerten als Nebenerscheinungen konzentrische Ringe parallel zu den Trocknungsgrenzen auftreten. Bei vorliegender Versuchsanordnung konnten in anorganischen Gelen, wie Eisenoxhydrolysol, die mit Farbstoffen als diffusible Substanz versetzt waren, beim Eintrocknen keine konzentrischen Ringe beobachtet werden. Dieselben treten erst dann in schöner Ausbildung auf, wenn zu der Lösung ein wenig Saponin zugefügt wird. Es scheint, als ob zur Erzeugung von rhythmischen Ringen in anorganischen Gelen oberflächenaktive Stoffe notwendig sind. Diese Anschauung steht nicht im Widerspruch mit der Liesegang'schen Versuchsanordnung. Die von Liesegang beim Eintrocknen erzeugten Ringe entstehen in Gelatine, einem

⁴⁾ P. Rohland, Die eigentliche Ursache der Auswitterung an Steinen und Mörteln (Koll.-Zeitschr. 8, 48, 1911).

⁵⁾ R. E. Liesegang, Trocknungserscheinungen bei Gelen (Gedenkboek aangeboden an J. M. van Bemmelen).

Material, dem von vornherein Oberflächenaktivität zukommt.

Zusammenfassung.

Mit Salzlösungen getränkte poröse Körper zeigen das Salz nach dem Eintrocknen an der Oberfläche angereichert.

1. Die Anreicherung an der Oberfläche ist durch Verdunstung bedingt. In einer feuchten Kammer bleibt die Verteilung der Salzlösung im porösen Körper eine gleichmäßige.

2. Die Anreicherungen an der Oberfläche beim Verdunsten treten auch bei Tränkung mit konzentrierten Lösungen auf.

3. Die Trocknung der porösen Körper erfolgt in der Weise, daß aus den inneren Schichten dauernd Lösung nach der Oberfläche, an der die Verdunstung erfolgt, transportiert wird, in ähnlicher Weise, wie es von Zsigmondy für die Entwässerung des Kieselsäuregeles beobachtet wurde. Dabei erfährt die Lösung an den Stellen der Verdunstung eine Konzentration. Die Verdunstung findet also nur an der äußeren Oberfläche des porösen Körpers statt (nicht von außen nach innen.)

4. Enthalten die Salzlösungen hydrophile Kolloide, z. B. Gelatine, so tritt Anreicherung an der Oberfläche nur bei höherer Temperatur ein; ist die Temperatur so niedrig, daß die Viskosität erheblich vermehrt ist, so ist das Phänomen nicht zu beobachten. Das Salz ist dann nach dem Trocknen im porösen Körper ziemlich gleichmäßig verteilt.

5. Herabsetzung der Benetzbarkeit eines porösen Körpers (Ueberzug der Kapillaren mit Paraffin) bedingt eine gleichmäßigere Verteilung des Salzgehaltes im Innern des porösen Körpers. An der Oberfläche findet man nach dem Trocknen eine geringere Salzanreicherung wie bei guter Benetzbarkeit.

6. In Hohlräumen im Innern von Gips wurde Salzanreicherung beobachtet und auf die Beziehung zur Bildung von Kristalldrüsen hingewiesen.

7. Das Kapillarphänomen wurde auch an Filtrierpapierstreifen, die mit verschiedenen Lösungen getränkt waren, demonstriert. Diese wurden zwischen Glasplatten getrocknet, das eine Ende ragte als freie Oberfläche einige Zentimeter heraus. Je stärker die Adsorbierbarkeit des gelösten Stoffes, um so weniger tritt das „Kapillarphänomen“ in Erscheinung.

8. Es wurde gezeigt, daß die kapillar-analytische Untersuchungsmethode von Farbstoffgemischen nach Goppelsroeder zweckmäßig durch die Beobachtung der Auswanderung beim Trocknen von Papierfiltrierstreifen zwischen Glasplatten ergänzt werden kann. Bei der letzteren Methode wird die Trennung der Farbstoffe dem Auge deutlich sichtbar.

9. Beim Trocknen von getränkten Filtrierpapierstreifen konnte der Nachweis gebracht werden, daß die kapillare Auswanderung nicht den Kristalloiden allein zukommt, sondern von der Dispersität des gelösten Stoffes unabhängig ist.

10. Ähnliche Substanzanreicherungen wie an der Oberfläche von porösen Körpern konnten auch beim Eintrocknen von Lösungen in Tropfenform auf ebenen Flächen beobachtet werden. Die Benetzbarkeit der Fläche spielt für die Substanzverteilung beim Trocknen eine maßgebende Rolle. Auf nicht benetzbaren Unterlagen (paraffinierte Glasplatten) sind die Substanzen nach dem Trocknen gleichmäßig verteilt, auf benetzten Unterlagen (gereinigte Glasplatten), gleichgültig ob der gelöste Stoff kristalloid oder kolloid, am Rande angereichert.

11. Lösungen hoher Viskosität trocknen auch auf benetzten Unterlagen unter gleichmäßiger Verteilung der gelösten Substanzen ein.

12. Durch Saponinzusatz können in anorganischen Gelen bei Anwesenheit von diffusiblen Stoffen rhythmische Ringe erzeugt werden.

Die Anregung zu vorliegender Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. Bechhold. Es ist mir nicht nur Pflicht, sondern auch Bedürfnis, Herrn Prof. Bechhold für die rege Unterstützung meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Studien über Schutzkolloide. Neunte Reihe: Ichthyocolla als Schutzkolloid.

I. Mitteilung: Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Schleim der Hausenblase.

Von A. Gutbier und P. Beckmann.

(Eingegangen am 22. Dez. 1920.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der technischen Hochschule Stuttgart.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über Schutzkolloide haben wir der in technischer und in pharmazeutischer Beziehung wichtigen Hausenblase eine kolloidchemische Studie gewidmet.

Die Hausenblase (Fischblase, Fischleim, Ichthyocolla oder Colla piscium) stellt die innere pulpose und vasculöse Haut der Schwimmblase verschiedener Acipenser-Arten dar und bildet weiße bis gelbliche, durchscheinend hornartige, irisierende Stücke, die meist geschmacklos sind, aber immer etwas, manchmal ziemlich stark riechen. Die Präparate quellen in Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in wässrigem Alkohol auf und werden von kochendem Wasser zu stark klebenden, neutral oder schwach basisch reagierenden Flüssigkeiten aufgenommen, die, wenn sie genügend konzentriert sind, beim Erkalten zu Gallerten gestehen.

Die in der Literatur zu findenden spärlichen Angaben über die Bestandteile der Hausenblase gehen weit auseinander, und so herrscht über die chemische Zusammensetzung des Produktes noch keinerlei Klarheit¹⁾.

In kolloidchemischer Beziehung ist der Schleim der Hausenblase bisher zweimal untersucht worden. R. Zsigmondy²⁾ bestimmte die „Goldzahl“, auf Grund derer die Hausenblase zu den wirksamen Schutzkolloiden zu rechnen sein würde. — O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer³⁾ fanden, daß die Hausenblase sich beim Gefrieren des Dispersionsmittels verändert. Der erste Teil der wieder auftauenden Flüssigkeit enthält fast nichts von dem kolloid gelösten Stoffe, und nach dem Auftauen ist das System inhomogen,

aus dünner Flüssigkeit und schwammiger Gallerte bestehend.

Experimenteller Teil.

Zu unseren Versuchen wurde ein Präparat von Ichthyocolla in fragmentis verwendet, das, nach den von K. Dieterich⁴⁾ angegebenen Methoden analysiert, 16,5 Proz. Wasser, 80,64 Proz. „lösliche“ und 2,86 Proz. „unlösliche Bestandteile“ enthielt. Die Substanz lieferte 0,62 Proz. Asche und wies die Quellungszahl 37 auf.

1. Herstellung der Schleimlösungen.

Wir haben die zu den vorliegenden Untersuchungen verwendeten Schleimlösungen nach den folgenden Verfahren hergestellt:

System A wurde in reinem Wasser bereitet, indem man je 3 g des fein zerschnittenen Ausgangsmaterials mit je 2 Liter Wasser übergießt und zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade so lange stehen ließ, bis der größte Teil der Hausenblase schwamm. Dann wurde das Präparat bei Siedehitze unter Rückfluß ausgiebig extrahiert. Man filtrierte⁵⁾ heiß und ließ das Filtrat in verschlossenen Gefäßen erkalten.

System B wurde mit Chloroformwasser⁶⁾ angesetzt. Man ließ je 3 g fein zerschnittene Hausenblase mit einer Mischung von 1 Liter reinem Wasser und 1 Liter gesättigtem Chloroformwasser zunächst bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzte das Gemisch schließlich am Rückflußkühler längere Zeit zum Sieden. Die von A. Gutbier und J. Huber⁷⁾ angegebene Arbeitsweise zur Extraktion von Kolloidstoffen ließ sich auch hier mit Vorteil

¹⁾ Im Interesse der Raumersparnis wird betr. aller Einzelheiten auf die Zusammenstellungen in der Spezialliteratur verwiesen. Vgl. z. B. A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, I. Abteilung, und K. Dieterich, Zur Pharmakodiakosmie und chemischen Analyse der Hausen- und Fischblasen (Dresden 1909).

²⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 699 (1901).

³⁾ O. Bobertag, K. Feist u. H. W. Fischer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 41, 3675 (1908).

⁴⁾ K. Dieterich, loc. cit.

⁵⁾ Vgl. A. Gutbier, J. Huber u. Z. Krivoss, Koll.-Zeitschr. 18, 141 (1916); A. Gutbier u. J. Huber, Koll.-Zeitschr. 19, 90 (1916); A. Gutbier u. G. L. Weise, Koll.-Zeitschr. 19, 177 (1916); A. Gutbier u. A. Wagner, Koll.-Zeitschr. 19, 235 (1916), sowie A. Gutbier u. Nora Kräutle, Koll.-Zeitschr. 20, 83 (1917).

⁶⁾ Vgl. besonders A. Gutbier u. J. Huber, loc. cit.

⁷⁾ A. Gutbier u. J. Huber, loc. cit.

verwenden. Die Weiterbehandlung der Flüssigkeit erfolgte wie bei System A.

System C wurde mit Glyzerin⁸⁾ als Stabilisator hergestellt, indem man zunächst nach dem ersten Verfahren arbeitete und dann das Filtrat mit 135 g Glyzerin vermischte.

Nach allen drei Methoden wurden vollständig klare Flüssigkeiten gewonnen, die, wie die Analysen zeigten, einen außerordentlich geringen Gehalt an anorganischer Substanz aufwiesen. So lieferte z. B. ein 0,23 prozentiges System B nur 0,0014 Proz. Asche.

2. Alterungserscheinungen.

Zur Untersuchung gelangten undialysierte Schleimlösungen, gerade so, wie sie die Extraktion lieferte.

System A. Die 0,1 prozentigen Lösungen wurden nach 24 stündigem Stehen trübe und sonderten nach 2 Tagen Schlieren ab, die sich langsam vermehrten und dann zu Boden senkten. Die Schlieren ließen sich zwar durch Umschütteln oder durch Erwärmen der Flüssigkeit wieder homogen zerteilen, bildeten sich aber aus dem trübe gewordenen System ziemlich schnell zurück.

Die 0,05 prozentige Lösung begann erst am zweiten Tage sich zu verändern. Die auftretende schwache Trübung verstärkte sich nach und nach, und nach 3 Tagen war auch bei diesen Systemen die Bildung von Schlieren deutlich zu beobachten.

Die 0,025 prozentige Lösung blieb 6 Tage lang klar und trübte sich dann allmählich. Auch hier führte die Trübung mit der Zeit zur Absonderung von Schlieren.

Die 0,012 prozentige Lösung konnte 12 Tage, die 0,006 prozentige Lösung 4 Wochen lang aufbewahrt werden, ohne Veränderungen aufzuweisen. Dann trat auch bei diesen verdünnten Systemen Trübung und nach und nach Schlierenbildung ein.

System B. Die 0,12 prozentige Lösung trübte sich schon im Verlaufe der ersten 24 Stunden und wies am zweiten Tage ziemlich starke Bildung von Schlieren auf.

Mit zunehmender Verdünnung wächst die Beständigkeit der mit Chloroformwasser angesetzten Flüssigkeiten in stärker ausgesprochenem Maße, als bei den mit Hilfe von reinem Wasser bereiteten. So konnte z. B. die 0,015 prozentige Lösung 3 Wochen, die 0,007 prozentige Lösung sogar 7 Wochen lang aufbewahrt werden,

ehe eine Trübung und Schlierenbildung festzustellen war.

System C. Bei weitem beständiger sind die nach dem dritten Verfahren hergestellten Schleimlösungen.

Die 0,23 prozentige Flüssigkeit blieb 2 Tage lang vollständig klar und trübte sich dann langsam und in geringem Maße. Im Verlaufe von weiteren 3 Tagen nahm die Färbung zu, und dann bildeten sich, wie bei den übrigen Systemen, allmählich Schlieren, die sich nach und nach vermehrten und zu Boden senkten.

Die 0,014 prozentige Lösung ließ sich 3 Wochen, die 0,007 prozentige Flüssigkeit 6 Wochen lang unverändert aufbewahren. Dann aber trübten sich auch diese Systeme und sonderten allmählich Schlieren ab.

Wir haben die Alterungserscheinungen auch durch Messung der Viskosität bei 25° näher verfolgt und teilen von den Versuchsergebnissen die folgenden mit.

Die Bestimmungen eines 0,10 prozentigen Systems A führten zu den in Tabelle I und Fig. 1 zusammengestellten Resultaten:

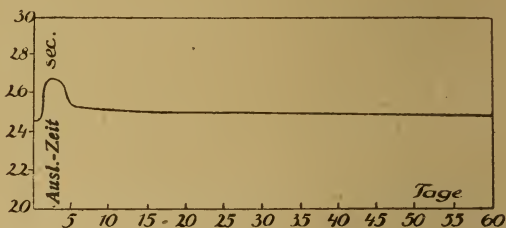


Fig. 1

Tabelle I.

	Tage: 0 1 2 3			
Durchlaufzeit in Sekunden:	24,6	24,6	26,7	26,6
	5	10	14	18
	25,3	25,2	25,1	25,1
		21	25	28
		25,0	25,0	25,0
			25,0	24,9
				60

Die Durchströmungszeit nimmt also in den beiden ersten Tagen etwas zu und dann langsam wieder ab.

Bei der Untersuchung eines 0,05 prozentigen Systems A wurden die Werte erhalten, die sich aus Tabelle II und Fig. 2 ergeben.

Tabelle II.

	Tage: 0 1 2 3			
Durchlaufzeit in Sekunden:	16,0	16,0	16,0	16,0
	5	6	7	10
	16,3	16,3	16,3	16,4
		14	14	21
		16,5	16,5	16,5
				28

In diesem Falle nimmt somit die Durchlaufzeit der Schleimlösung mit der Zeit allmählich zu, um nach 14 Tagen konstant zu werden.

⁸⁾ Vgl. besonders A. Gutbier u. J. Huber, loc. cit., und A. Gutbier u. Nora Kräutle, loc. cit.

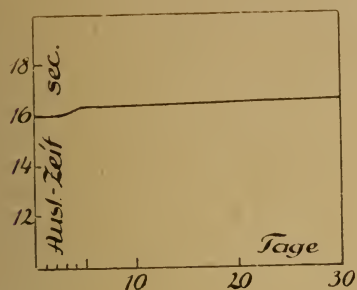


Fig. 2

Als in der gleichen Weise ein 0,23 prozentiges System C untersucht wurde, gewann man die in Tabelle III und Fig. 3 zusammengestellten Ergebnisse.

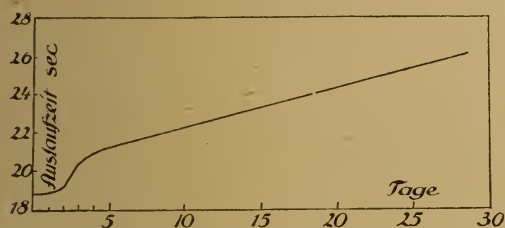


Fig. 3

Tabelle III.

		Tage:		0	1	2
Durchlaufszeit in		Sekunden:		18,9	18,9	19,1
3	5	10	14	18	21	28
20.4	21.3	22.3	23.1	23.9	24.7	25.9

Hier nimmt also die Durchströmungszeit der Schleimlösung allmählich zu.

3. Einfluß der Konzentration.

Zur weiteren Charakteristik der Schleimlösungen haben wir den Einfluß der Konzentration auf die innere Reibung der kolloiden Systeme bei 25° untersucht.

Wir gingen von einem undialysierten 0,10 prozentigen System A aus, das durch Zusatz von Wasser auf bestimmte und durch Analyse noch kontrollierte Konzentrationen gebracht wurde, und erhielten die in Tabelle IV und Fig. 4 verzeichneten Ergebnisse.

Tabelle IV.

Konzentration in Proz.:	0,10	0,05	0,025
Durchlaufzeit in Sekunden:	48,1	48,0	48,0
	0,013	0,006	0,003
	47,6	47,6	45,9

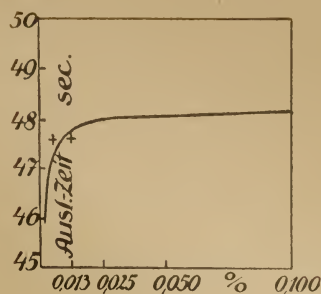


Fig. 4

Die vorliegenden Systeme unterscheiden sich also in dieser Beziehung nicht von anderen derartigen kolloiden Lösungen.

4. Einfluß der Temperatur.

Zu diesen Untersuchungen wurde zunächst ein undialysiertes, 0,23 prozentiges System C verwendet. Man erhitzte die Flüssigkeit am Rückflußkühler zum Sieden, nahm von Zeit zu Zeit eine Probe heraus, kühlte sie im Thermostaten auf 25° ab und bestimmte hierauf bei dieser Temperatur die Durchströmungsgeschwindigkeit.

So wurden die in Tabelle V und Fig. 5 mitgeteilten Ergebnisse gewonnen.

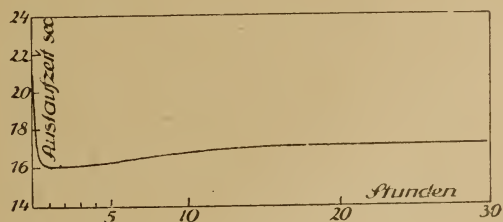


Fig. 5

Tabelle V.

Erhitzung in Stunden:		0	0,5	1		
Durchlaufzeit in Sekunden:		21,0	16,1	16,1		
2	3	4	5	6	7	8
16,1	16,1	16,2	16,2	16,2	16,6	16,6
9	10	11	12	22	24	28
16,6	16,6	16,8	17,0	17,1	17,1	17,1

Der Versuch lehrt, daß die Zähigkeit der Schleimlösung schon durch halbstündiges Kochen stark verändert wird. Die Durchlaufzeit nimmt zunächst in ziemlich bedeutendem Maße ab, dann langsam wieder zu und wird nach etwa eintägigem Kochen konstant. Der Anfangswert der Durchströmungsgeschwindigkeit wird aber nicht wieder erreicht.

Weiter wurden u. a. ein undialysiertes, 0,10prozentiges System A von 20° bis auf 90° erwärmt und die Durchströmungsgeschwindigkeit der Schleimlösung von 10° zu 10° mit den in Tabelle VI und Fig. 6 zusammengestellten Ergebnissen gemessen.

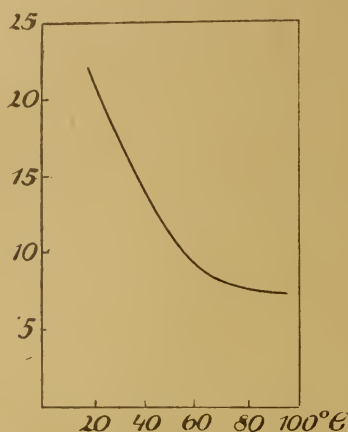


Fig. 6

Tabelle VI.

Temperatur in °:	20	30	40	
Durchlaufzeit in Sekunden:	21,6	17,9	14,6	
50	60	70	80	90
11,2	9,4	8,2	7,6	7,4

Auch dieser Versuch lehrt, daß die Zähigkeit der Schleimlösung durch Temperaturerhöhung in auffallendem Maße verändert wird. Der gleichmäßige Verlauf der Kurve ergibt den unmittelbaren Einfluß der Temperatur deutlich.

5. Einfluß von Elektrolyten.

Zur Orientierung über den Einfluß von Elektrolyten auf die Schleimlösungen wurden zunächst mit einem undialysierten System C, das einen Gehalt von 0,23 Proz. aufwies, Reagenzglasversuche in der Weise angestellt, daß man je 10 ccm der Versuchsflüssigkeit mit je 10 ccm einer normalen Lösung von Salzsäure, von Natronlauge und von Kaliumchlorid vermischte und diese Gemenge längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zur Beobachtung ruhig stehen ließ. Hierbei ergab sich folgendes:

a) Die mit n-Salzsäure versetzte Probe war nach 4 Wochen noch vollständig klar.

b) Das mit n-Natronlauge vermischte Präparat wies nach Verlauf von 2 Tagen eine sehr geringe Sedimentation auf, die mit der Zeit etwas zunahm.

c) Bei der mit n-Kaliumchloridlösung gemengten Flüssigkeit schieden sich nach etwa

48 Stunden Flocken aus, die sich allmählich zu Boden setzten und mit der Zeit vermehrten.

Um einen Einblick in die bei dem Elektrolytzusatz sich abspielenden Vorgänge zu erhalten, wurden Viskositätsbestimmungen ausgeführt, und zwar wurde zunächst die Durchströmungsgeschwindigkeit eines undialysierten 0,23prozentigen, mit Salzsäure von verschiedener Normalität vermischten Systems C bei 25° mit den in Tabelle VII und Fig. 7 zusammengestellten Ergebnissen gemessen.

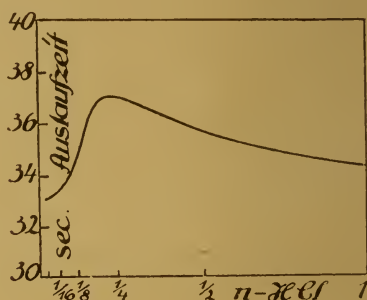


Fig. 7

Tabelle VII.

Normalität der HCl:	1	1/2	1/4
Durchlaufzeit in Sekunden:	34,3	35,7	37,0
1/8	1/16	1/32	
34,0	33,4	33,1	

Mit sinkender Elektrolytkonzentration nahm also die Viskosität der Schleimlösung zu, um bei 1/4-Normalität der Säure ein Maximum zu durchlaufen und mit weiterer Abnahme der Elektrolytkonzentration zu fallen.

In einem anderen Versuche wurde ein undialysiertes 0,23prozentiges System C mit Natronlauge von verschiedener Normalität versetzt und dann bei 25° untersucht. Die Resultate sind in Tabelle VIII und Fig. 8 verzeichnet.

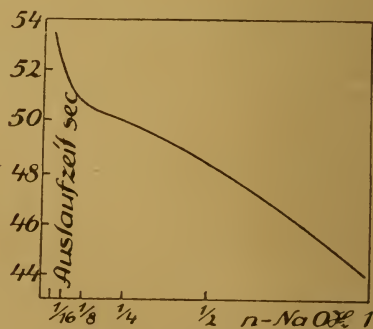


Fig. 8

Tabelle VIII.

Normalität der NaOH:	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
Durchlaufzeit in Sekunden:	43,9	48,4	50,0
	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$
	50,8	52,0	53,4

Somit wuchs die Zähigkeit der Schleimlösung mit der Abnahme der Elektrolytkonzentration in ziemlich bedeutendem Maße.

Weiter haben wir ein undialysiertes 0,23 prozentiges System C mit Kaliumchloridlösung von verschiedener Normalität vermischt und bei 25° auf Aenderung der Durchströmungsgeschwindigkeit geprüft. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle IX und Fig. 9 zusammengestellt.

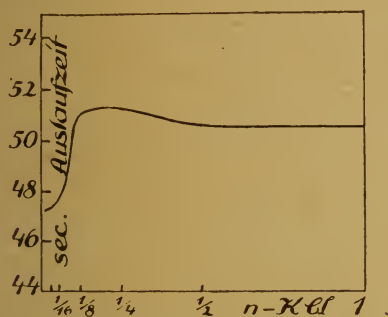


Fig. 9

Tabelle IX.

Normalität des KCl:	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
Durchlaufzeit in Sekunden:	50,6	50,6	51,2
	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$
	51,0	47,6	47,3

In diesem Falle nahm also, wie bei dem mit Salzsäure versetzten Systeme die Zähigkeit der Schleimlösung mit sinkender Elektrolytkonzentration zunächst zu, durchlief bei $\frac{1}{4}$ Normalität der Salzlösung ein Maximum und fiel weiter mit der Abnahme der Konzentration des Elektrolyten.

Ferner haben wir ein undialysiertes 0,23 prozentiges System C mit dem gleichen Volumen n-Salzsäure vermischt und 42 Tage lang im Thermostaten bei 25° stehen lassen. Täglich wurde die Durchströmungsgeschwindigkeit bestimmt, und es ergab sich in Uebereinstimmung mit den Resultaten der makroskopischen Untersuchung, daß Salzsäure der genannten Konzentration auf das System ohne Einfluß ist. Die Durchlaufzeit, am ersten Tage zu 17,6 Sekunden ermittelt, nahm während der ganzen Dauer des Versuches weder ab noch zu.

Die in der gleichen Weise mit n-Natronlauge durchgeführte Untersuchung lieferte, wie Tabelle X lehrt, in Uebereinstimmung mit den

Ergebnissen der makroskopischen Prüfung, den Beweis dafür, daß Natronlauge der genannten Konzentration mit der Zeit auf das System einen geringen Einfluß ausübt.

Tabelle X.

		Tage:		0	1	2
Durchlaufzeit in Sekunden:				17,6	17,2	17,2
5	8	14	21	24	28	42
17,2	17,2	17,2	17,4	17,4	17,7	17,9

Größer ist dagegen die Veränderung, die n-Kaliumchloridlösung unter denselben Bedingungen in dem kolloiden Systeme hervorruft. Wir erhielten u. a. die in Tabelle XI verzeichneten Resultate.

Tabelle XI.

		Tage:		0	1	2
Durchlaufzeit in Sekunden:				17,0	17,0	17,0
5	8	14	21	24	28	
16,8	17,0	17,4	18,6	19,2	21,9	

Schließlich haben wir auch noch die Durchlaufzeiten zweier Proben eines undialysierten 0,23 prozentigen Systems C, von denen die eine mit dem gleichen Volumen n-Salzsäure, die andere mit dem gleichen Volumen n-Natronlauge vermischt worden war, bei steigender Temperatur ermittelt.

Die in Gegenwart von n-Salzsäure beobachteten Resultate sind in Tabelle XII und Fig. 10, die mit n-Natronlauge erhaltenen Ergebnisse in Tabelle XIII und Fig. 11 zusammengestellt.

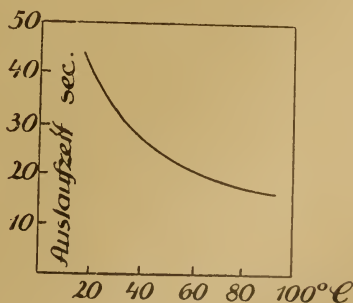


Fig. 10

Tabelle XII.

Temperatur in °:	20	30	40	
Durchlaufzeit in Sekunden:	40,5	32,3	27,2	
50	60	70	80	90
23,3	20,8	18,6	17,0	16,3

Tabelle XIII.

Temperatur in °:	20	30	40	
Durchlaufzeit in Sekunden:	41,4	33,7	28,4	
50	60	70	80	90
24,0	21,5	19,3	17,8	16,2

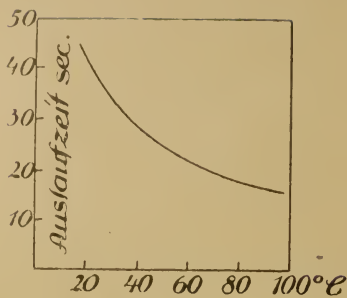


Fig. 11

Der regelmäßige Verlauf der Kurven, die denjenigen der rein wässerigen Schleimlösungen beim Erwärmen entsprechen, lehrt, daß ein Zusatz der benutzten Elektrolyte unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen keine Zustandsänderung des kolloiden Systems hervorgerufen hat.

Ob der Schleim der Hausenblase sich anorganischen Suspensoiden gegenüber als Schutzkolloid bewähren wird, müssen weitere, in Angriff genommene Untersuchungen lehren.

Ein einfaches Tyndallphotometer für Koagulationsstudien.

Von F. Sekera (Wien).

(Eingegangen am 8. Januar 1921.)

Eine der häufigsten Aufgaben des experimentierenden Kolloidchemikers besteht darin, in kolloiden Lösungen die zeitlichen Veränderungen des Dispersitätsgrades zu studieren. Es sei nur beispielsweise auf die zahlreichen Arbeiten hingewiesen, die der Elektrolytkoagulation gewidmet wurden und deren experimenteller Teil sich vielfach mit der Verringerung des Dispersitätsgrades zu beschäftigen hat, um Geschwindigkeitskurven und dergleichen zu erhalten. Viskositätsmessungen haben in dieser Richtung sehr gute Dienste geleistet, aber ihre Anwendungsmöglichkeiten sind, abgesehen von ihrem indirekten Charakter, stark eingeschränkt. Die große Klasse der typischen Suspensioide, bei denen Solvationserscheinungen fast fehlen, ist dem Viskosimeter unzugänglich, da Dispersitätsveränderungen solcher disperser Systeme die innere Reibung nur geringfügig beeinflussen.

Diese Lücke der experimentellen Kolloidchemie auszufüllen, war das Tyndallphänomen berufen, das wohl als eines der empfindlichsten Hilfsmittel gelten darf, die Dispersität eines Systemes nachzuweisen und schon bescheidene Veränderungen desselben sichtbar zu machen. Mecklenburg¹⁾ hat gelegentlich seiner Zinnsäurearbeiten den Tyndallkegel tatsächlich mit sichtlichem Erfolg zu Koagulationsstudien herangezogen und einen Apparat konstruiert, der auf photometrischem Wege gestattet, die Intensität des Tyndallkegels in verschiedenen dispersen Systemen zu messen. Dieser Apparat hat, abgesehen von seiner Kostspieligkeit, merkliche Nachteile, wenn es sich darum handelt, das zeitliche Fortschreiten eines Koagulationsvor-

ganges zu verfolgen, da die Lichtfilter nur stufenweise die Zunahme der Lichtintensität des Kegels erkennen lassen und man jedesmal vor der Aufgabe steht, jenen Zeitpunkt zu erfassen, wo der Tyndallkegel und das Bezugslicht gleich hell sind. Da sich nun diese Gleichheit der Intensitäten im Verlaufe eines Koagulationsvorganges mitunter sehr langsam einstellt, fällt es dem Beobachter nicht leicht, den Zeitpunkt, den er in eine Kurve einzutragen hat, richtig zu erkennen. Diesem Nachteil abzuhelpen, ging ich gelegentlich der verschiedenartigsten Studien über Niederschlagsbildung, Elektrolytfällung, Keimwirkung usw. an die Konstruktion eines Apparates, der es gestattet, zu jedem beliebigen Zeitpunkt die Intensität des Tyndallkegels photometrisch zu messen, um auf diesem Wege die Geschwindigkeitskurven der genannten Vorgänge zu erhalten. Im folgenden sei an der Hand der beigefügten Skizze die Bauart eines solchen Apparates beschrieben.

Ein Glastrog, in dem der Tyndallkegel beobachtet wird, und ein Photometerschirm mit verschiebbarer Lichtquelle sind die wesentlichen Teile.

Der Glastrog wird derart mit schwarzem Karton umhüllt, daß an einer Schmalseite eine kleine kreisrunde Oeffnung die Lichtstrahlen einer kräftigen Lichtquelle L_1 eintreten läßt. An einer Längsseite des Troges ist in der Umhüllung außerdem ein horizontaler Spalt vorgesehen, durch den der Lichtkegel beobachtet werden kann. Vorteilhaft ist es, die Eintrittsoffnung für die Lichtstrahlen nahe an jene Längswand des Troges zu rücken, die den Beobachtungsspalt trägt. Dadurch wird die Filterwirkung, die von der zwischen Trogwand und

¹⁾ W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. 14, 172 (1914); Zeitschr. f. Instrumentenkunde 34, 209 (1914).

Lichtkegel befindlichen Flüssigkeitsschicht und den darin suspendierten Teilchen ausgeübt wird, auf ein Minimum herabgedrückt. Als Lichtquelle für das Tyndallphänomen kann für unsere Zwecke naturgemäß nur eine konstant leuchtende Lichtquelle Verwendung finden. Eine Nernstlampe leistet die besten Dienste, bei sehr trüben Medien tritt an ihre Stelle eine einfache Metallfadenlampe; auf keinen Fall aber taugt Bogenlicht, dessen Intensität sehr häufig Schwankungen unterworfen ist.

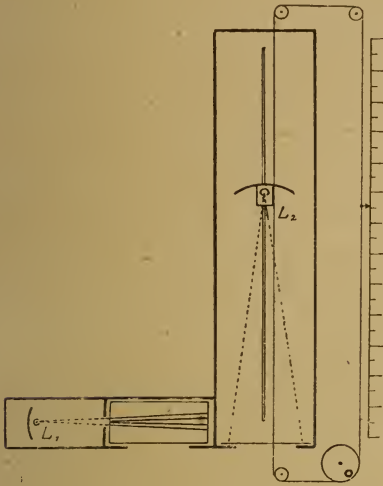


Fig. 1

Das Photometer zeigt die übliche Form: ein transparenter Schirm, der durch eine verschiebbare Lichtquelle beliebig hell beleuchtet werden kann. Die Anordnung des Photometerschirmes in bezug auf den Tyndallapparat ist aus der Skizze zu ersehen. Die Vorderseite des Schirmes ist ebenfalls mit einer Verkleidung versehen, die einen analogen Spalt besitzt, wie er vorhin beim Tyndallapparat beschrieben wurde. Von vorne gesehen zeigt also die Apparatur bloß die zwei horizontalen Spaltöffnungen, durch die der Beobachter den Tyndallkegel links und den beleuchteten Photometerschirm rechts sehen kann. Hinter dem Photometerschirm ist eine Laufschiene angeordnet, auf der eine Lichtquelle verschoben werden kann. Was nun diese Lichtquelle betrifft, so handelt es sich darum, fallweise ihre Lichtstärke zu wählen. Man verwendet am besten einen ganzen Satz von Schwachstromlampen verschiedener Kerzenstärke und bestimmt ein für allemal ihr gegenseitiges Leuchtvermögen, um vergleichbare Meßresultate zu gewinnen.

Die gesamte Apparatur wird, wie der Skizze zu entnehmen ist, in ein lichtdichtes Gehäuse eingebaut, so daß der Tyndallapparat und das Photometer je eine Kammer für sich haben. Die Verschiebung der Photometerlichtquelle erfolgt, da sie von außen bewerkstelligt werden muß, durch eine feine Drahtsaite, die um vier Rollen gelegt ist, von denen eine einen Kurbelantrieb besitzt. Der Beobachter braucht bloß diese Kurbel zu betätigen, um die Lage der Lichtquelle hinter dem Photometerschirm zu verändern. Der jeweilige Abstand wird an einem Maßstab abgelesen, an dem entlang sich ein an der Drahtsaite befestigter Zeiger bewegt.

Die Handhabung des Apparates während der Versuche ist nun die denkbar einfachste. Die Flüssigkeit, in der ein Koagulationsvorgang beobachtet werden soll, wird in den Glastrog gebracht und durch den Spalt der Tyndallkegel beobachtet. Die Helligkeit desselben (m. a. W. die Trübung der Flüssigkeit) kann dann zu jedem Zeitpunkt photometrisch festgelegt werden, indem man durch Verschieben der Lichtquelle hinter dem Photometerschirm diesen ebenso hell beleuchtet, als sich der Tyndallkegel im linken Beobachtungsspalt zeigt. Die Quadratwurzeln der Entfernungen zwischen Schirm und Lichtquelle, die am Maßstab abgelesen werden, können dann in ein Koordinatensystem eingetragen werden, so daß man Kurven erhält, die die Koagulationsgeschwindigkeit sehr gut wiedergeben.

Die Theorie der Photometrie des Tyndallkegels wurde von Mecklenburg²⁾ eingehend erörtert. Es sei an dieser Stelle bloß betont, daß bei fortgeschrittenem Koagulationsstadium die Zunahme der Trübung nicht in dem Maße erfolgt, als der Dispersitätsgrad abnimmt, da gleichzeitig Teilchen zusammentreten und durch die Verringerung der Teilchenzahl die Trübung vermindert wird. Durch die Uebereinanderlagerung der beiden Vorgänge (Teilchenwachstum und Teilchenverminderung) wird die Zunahme der Trübung gedrückt, je weiter die Koagulationsvorgänge gediehen sind. Die Endstücke der Geschwindigkeitskurven sind also mit diesem Fehler behaftet.

Was die Genauigkeit der angegebenen Methode betrifft, so ist sie durchaus befriedigend; die Versuche lassen sich innerhalb sehr enger Fehlergrenzen reproduzieren. Bei geringen Helligkeitsgraden des Tyndallkegels ist wohl

²⁾ W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. 15, 149 (1914); 16, 97 (1915).

einige Uebung nötig, um den Photometerschirm richtig zu beleuchten. Die Fehlergrenzen, die in diesem Gebiet naturgemäß weiter sind als bei intensivem Lichtkegel, werden durch den Umstand günstiger, daß man ja mit den Quadratwurzeln der Entfernungen der Lichtquelle vom Photometerschirm zu rechnen hat.

Zur Demonstration der Versuchsergebnisse am Tyndallphotometer sind in der folgenden Tabelle drei Meßreihen wiedergegeben, die die Bildungsgeschwindigkeit der Halogensilberniederschläge darstellen.

Wien, im Dezember 1920.

[10 ccm 0,009 n AgNO_3 + 10 ccm 0,01 n NH_4 (Cl, Br, J). Abstand der Lichtquelle L_2 vom Photometerschirm = s.]

Minuten	\sqrt{s}		
	AgCl	AgBr	AgJ
10	21,4	21,9	22,0
20	19,6	21,4	22,0
30	16,5	20,6	21,9
40	13,7	19,2	21,8
50	11,4	17,7	21,6
60	9,8	16,2	21,2
70	8,7	15,0	20,8
80	8,2	14,2	20,4

Technische Hochschule.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüp-p-o-Cramer (München).

(Eingegangen am 5. Nov. 1920.)

LII. Zur Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe und Neutralsalze.

In früheren Arbeiten¹⁾ wurde gezeigt, daß bestimmte Farbstoffe imstande sind, eine starke Beschleunigung der Entwicklung des latenten Bildes, unter Umständen aber auch des latenten Schleiers zu bewirken. Als Vorbedingung für die Entwicklungsbeschleunigung wurden bestimmte Zusammensetzungen der alkalischen Entwickler erkannt, die zu einem Silberniederschlag hohen Dispersitätsgrades führen.

Da das in den alkalischen Entwicklern entstehende Silber offenbar ebenso wie die nach Carey Lea's Methoden²⁾ entstehenden Sole negativ geladen ist und auch nur basische Farbstoffe die erwähnte Reaktion bei der Entwicklung geben, so handelt es sich wohl um intermediäre Koagulationserscheinungen des Silbersols durch die basischen Farbstoffe.

Das Analogon hierzu, eine Entwicklungsbeschleunigung durch saure Farbstoffe bei der Abscheidung des Silbers aus sauren Lösungen, hatte ich bei meinen damaligen Versuchen nicht finden können, ich beobachtete es aber neuerdings bei Untersuchungen in anderer Richtung. Ich prüfte nochmals die bereits im vorigen Abschnitt dieser Serie erwähnte Tatsache nach, ob nicht doch das Jodsilber

einer optischen Sensibilisierung zugänglich sei und zwar nahm ich hierbei die physikalische Entwicklung zu Hilfe, weil K. Kieser³⁾ die Vermutung aussprach, das vielleicht die schwere Reduzierbarkeit des Jodsilbers mit seinem Unvermögen zur optischen Sensibilisation trotz seiner leichten Anfärbbarkeit in einem Zusammenhang stehen könnte. Ich erhielt bei diesen neuen Versuchen wiederum keine Sensibilisierung mit Erythrosin, indessen eine ganz schwache allerdings praktisch völlig bedeutungslose mit Pinachrom. Sehr hochdisperse Jodsilbergelatineplatten gaben nach einer einstündigen Belichtung im Tageslichte unter Eder-Hecht-Skalen mit nachfolgender physikalischer Entwicklung im stark sauren Metol-Silberverstärker die Grauskala bis 94 Grad und das Gelbband bis 26 Grad, während auf der ungefärbten Kontrollplatte auch bei dieser weitgehenden Belichtung keine Spur von Gelbwirkung zu erkennen war. Es ist also immerhin das Jodsilber einer optischen Sensibilisierung zugänglich, wenn diese auch in gar keinem Verhältnis steht zu der starken Sensibilisationsfähigkeit der andern Silberhaloide.

Als ich nun mit Erythrosin gefärbte Jodsilberplatten neben Kontrollplatten im sauren Metol-Silberverstärker entwickelte, beobachtete ich eine starke Beschleunigung der Hervorufung durch den in der Schicht vorhandenen Farbstoff. Auch mit Erythrosin gefärbte Brom-

¹⁾ Lüp-p-o-Cramer, Koll.-Zeitschr. 18, 17 u. 278 (1916); Phot. Korr. 1916, 232; Phot. Ind. 1916, 323 und 410; Phot. Rundschau 1916, 221.

²⁾ Lüp-p-o-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea (Dresden 1908), 80 und 130.

³⁾ K. Kieser, Beiträge zur Chemie der optischen Sensibilisation von Silbersalzen. Inaug.-Diss. (Freiburg i. Br. 1904), 94.

silberplatten (Diapositiv) zeigten diese Entwicklungsbeschleunigung, und zwar auch dann, wenn die Anfärbung der Schicht erst nach der Belichtung geschah. Wie in allen Fällen der physikalischen Entwicklung ist es auch bei diesen Versuchen ratsam, die Bromsilberplatten nach der Exposition zuerst kurz in einer verdünnten Jodkaliumlösung (0,1 Proz.) zu baden, um die Belichtungskeime bloßzulegen. Die Anfärbung der Bromsilberschicht mit Erythrosin nach der Belichtung, bzw. nach dem Jodkaliumvorbade hatte eine so starke Beschleunigung der Silberabscheidung zur Folge, daß durchschnittlich 20 bis 30 Grade der Eder-Hecht-Skala während des Verlaufes der Entwicklung eher erschienen als auf der ungefärbten Platte. Ähnlich wie Erythrosin wirkte auch Säuregrün. Dagegen hatte der basische Farbstoff Phenosafranin, der die Entwicklung im alkalischen Hydrochinonentwickler auch normaler Konzentration enorm beschleunigt⁴⁾, unter

⁴⁾ Lüppe-Cramer „Die Photographie“ (Stäfa-Zürich 1920), Nr. 10.

gleichen Verhältnissen wie die sauren Farbstoffe angewandt keinerlei beschleunigende, sondern eine stark verzögernde Wirkung (um 10 Grad).

Diese ergänzenden Beobachtungen lassen wohl keinen Zweifel mehr übrig, daß in der Tat die Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe, durch basische bei der alkalischen, durch saure bei der sauren physikalischen Entwicklung, in der angegebenen Weise kolloidchemisch zu verstehen ist.

Wie die alkalische gewöhnliche Entwicklung⁵⁾ wird auch die saure physikalische durch Neutralsalze in erheblicher Konzentration beträchtlich beschleunigt. Zum sauren Metol-Silberverstärker wurden 10 Proz. festes Kaliumnitrat zugefügt. Ein solcher Entwickler erzielte auf der nach der Belichtung der Jodkaliumlösung vorbehandelten Platte einen Vorsprung von 10 bis 15 Grad. Ähnlich wirkt auch Natriumsulfat.

(Wissenschaftl. Laboratorium der Trockenplattenfabrik Kranseder & Co. in München).

⁵⁾ Lüppe-Cramer, Koll.-Zeitschr. 15, 164 (1914).

Ueber ein neues photographisches Entsilberungsverfahren. D.R.P. a.

Von A. Steigmann (Heilbronn).

(Eingegangen am 23. Oktober 1920.)

Bei den bekannten Entsilberungsverfahren wird das Silber nie als solches gewonnen, sondern immer mit anderen Metallen verunreinigt (Fällung mit Metallstaub) oder in Form von Schwefelsilber (Fällung mit Schwefelalkalien bzw. Erdalkalien). Obgleich das Arbeiten mit Schwefelalkalien wegen des widerlichen Geruchs dieser Salze äußerst unangenehm ist, wurden in letzter Zeit doch hauptsächlich diese Salze verwendet, da sie gestatten bis zu 95 Proz. des Silbers verbrauchter Fixierbäder zurückzugewinnen. Ueberdies kann das gefällte Schwefelsilber leichter in Silber umgerechnet werden, als das mit beliebigen Mengen anderer Metalle verunreinigte Silber, für dessen Wertbeurteilung der Photograph nie einen richtigen Anhaltspunkt hat.

Die Fixierbäder, die nach den bisher bekannten Verfahren entsilbert wurden, konnten nicht wieder in den Betrieb zurückgegeben werden, da sie mit Metall- oder lästigen Schwefelsalzen verunreinigt waren und zudem mit den Oxydationsprodukten organischer Entwicklerreste, die bei der Entsilberung nicht zerstört wurden.

Das neue Verfahren, bei dem Hydrosulfit als Reduktionsmittel verwendet wird, liefert bei der

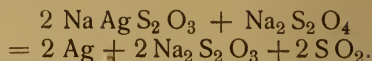
Fällung fast reines Silber und es werden zum größten Teil die aus den Entwicklerresten entstandenen Farbstoffe zerstört. Für ein Liter gut verbrauchten Fixierbades sind 6—8 g Hydrosulfit und ebensoviel Gramm Soda zu nehmen. Man wird durchschnittlich 4—5 g reines Silber erhalten. Die Fällung ist beinahe quantitativ. Soda ist notwendig zuzugeben, da es das Reduktionspotential erhöht, die entstehende silberlösende, stechend riechende schweflige Säure bindet und weiterhin die Ausflockung des reduzierten Silbers kräftig unterstützt. Irgendwelche für das Fixierbad schädliche Bestandteile werden durch das Hydrosulfit nicht eingeführt. Hydrosulfit zerfällt ja bekanntlich in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und NaHSO_3 , also in Bestandteile, aus denen sich das Fixierbad selber zusammensetzt.

Es ist vorteilhaft bei einer Temperatur von 50—60° zu entsilbern. Zu diesem Zweck stellt man das Fixierbad über eine Flamme und erhitzt. Das Fixierbad darf ruhig höhere Temperaturen erreichen. Dadurch wird gleichzeitig das überschüssige Hydrosulfit zerstört und das Fixierbad, wenn abfiltriert wird, sofort wieder gebrauchsfähig. Nötig ist es jedoch nicht, die Fixierbäder zu erwärmen. Man kann sie auch

1 — 2 Tage stehen und das Silber absitzen lassen. Die in den regenerierten Bädern fixierten Negative werden ebenso rasch völlig glasklar wie in frischen Natriumthiosulfatlösungen.

Ein großer Vorzug des Verfahrens ist es, daß die Bäder mindestens dreimal regeneriert werden können, was bei den heutigen hohen Fixiernatronpreisen eine gewaltige Ersparnis bedeutet. — Der Chemismus, welcher sich bei der Rege-

nerierung des Fixiernatronabspielt, dürfte folgender sein:



Die entstehende schweflige Säure wird von dem zugesetzten Soda gebunden, so daß also bei der Entsilberung kein lästiger Geruch entsteht, wie dies bei Verwendung von Schwefelalkalien der Fall ist.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Born, M., Ueber die Beweglichkeit der elektrolitischen Ionen. (Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 401, 1920.)

Nach dem Atomvolumen müßte Li in der Reihe der Alkalimetalle am raschesten wandern, Cs am langsamsten. Gerade das Umgekehrte ist der Fall. Daß die Stokes'sche Formel bei diesen äußerst kleinen Ionen keine quantitativ genauen Resultate geben kann, ist schon deshalb zu erraten, weil das Wasser sich nicht wie ein Kontinuum verhält. Aber eine Umkehrung der Reihenfolge dürfe trotzdem nicht herauskommen. Letztere scheint hier nicht durch eigentliche Hydratbildung bedingt zu sein, sondern durch eine mehr oder weniger starke Verdichtung der Wassermolekel in der Umgebung des Ions, die durch das elektrische Feld erzeugt wird. R. E. Lg.

Fricke, R., Eine thermokinetische Erklärung der gegenseitigen Anziehung kolloider Teilchen. (Eine Möglichkeit zur Erklärung der Gravitation.) (Zeitschr. f. physik. Chem. 95, 441, 1920.)

Es wird versucht, hierbei zum Teil ohne Molekularattraktion auszukommen. Die notwendige schwache Anziehung „kann sich unmittelbar aus der Wärmebewegung rein kinetisch ergeben; allerdings nicht aus der Brown'schen Bewegung der Kolloidteilchen allein, sondern aus einem Zusammenwirken der Wärmebewegung der Kolloidteilchen und der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle“. Der von letzteren auf die Kolloidteilchen ausgeübte Druck wird zum weitaus größten Teil herbeigeführt durch anprallende Moleküle, die aus Entfernungen von 0 bis 5 Moleküldurchmessern stammen. (Die weiter entfernten Moleküle wirken meist nur indirekt.) Nähern sich nun die Kolloidteilchen auf Entfernungen unterhalb der „Stoß-Sphäre“ von 5 Moleküldurchmessern, so wird der Moment eintreten, in welchem auf den einander zugekehrten Seiten der Kolloidteilchen dauernd ein geringerer Druck herrscht, als auf den anderen Seiten; soweit eben hier die Anzahl der Moleküle nicht mehr genügt. Sie werden dann gegeneinander gedrückt. Es sind jedoch hierbei allerlei Komplikationen zu beachten. So ist es möglich, daß Moleküle zwischen den beiden Kolloidflächen hin- und zurückreflektiert werden, so daß sie einen Zickzacklauf annehmen.

Dieselben Verhältnisse werden für gasdisperse Systeme (im Anschluß an Ehrenhaft's Versuche) auseinanderzusetzen und eine sogenannte „thermokinetic Schattentheorie“ entwickelt. R. E. Lg.

Hatschek, E., Emulsionen. (Brit. Assoc. Rep. [B] 1918, 16.)

[Ehemals hatte Hatschek (Koll.-Zeitschr. 9, 159, 1911) die Stabilität der Emulsionen als eine Wirkung der elektrostatischen, einfach nach dem Coulomb'schen Gesetz zu berechnenden Abstoßung der Teilchenladungen hingestellt. Nach den Berechnungen von Smoluchowski (Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 133, 1917) ist diese Theorie unhaltbar. Ref.] Jetzt legt Hatschek besonderen Wert auf die Anwesenheit von Zwischenschichten, welche eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung schaffen. Bei Emulsionen mit einem sehr hohen Gehalt an Dispersoid seien dieselben „wenn möglicherweise auch nicht allein genügend, so doch sicherlich notwendig“. Bei sehr geringem Gehalt an Dispersoid (z. B. 1 Oel auf 1000 Wasser) ist jedoch auch bei hoher Grenzflächenspannung (40 dyn/cm) Haltbarkeit möglich.

Pickering (Koll.-Zeitschr. 7, 11, 1910) hatte sich auf Grund seiner Pulverumhüllungsversuche gegen die Theorie von Quincke-Donnan von der Notwendigkeit einer geringen Grenzflächenspannung gewendet. Hatschek erklärt hierzu: „Wenn eine Grenzflächenspannungserniedrigung (bei sehr dispersoidreichen Emulsionen) nicht direkt wirksam ist, so ist sie es hier wenigstens indirekt. Die Adsorptionshäutchen haben etwas von derartigen Eigenschaften. Außerdem würden sich die von Pickering verwendeten Pulver nicht in der Grenzzone (genauer: auf der Wasserseite derselben) anhäufen, wenn dies nicht zu einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung führen würde.“

R. E. Lg.

Ludwik, P., Kohäsion und Atomvolumen. (Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 632, 1914.)

„Leider herrscht derzeit bz. des Kohäsionsbegriffs noch völlige Unklarheit. Man denke nur an seine Verschiedenheit z. B. bei flüssigen und festen Körpern. Bei ersteren erreicht die indirekt aus der Oberflächenspannung errechnete „Kohäsion“ oft recht erhebliche Werte, wogegen die direkt aus Zugversuchen abgeleitete „Kohäsion“ desselben Stoffes im festen Zustande nahe dem Schmelzpunkte fast verschwindet.“

R. E. Lg.

Mecklenburg, W., Bemerkung zur Theorie von den Ein- und Vielteilchen. (Mitt. Materialprüfungsamt Lichterfelde 37, 110, 1919.)

„Einteilchen“ ist Primär-, „Vielteilchen“ = Sekundärteilchen. Die Koagulation elektrolytempfindlicher Kolloidlösungen durch Elektrolyte soll in erster Linie abhängen von der Größe der Einteilchen; der Trübungsgrad aber, wenn auch nicht ausschließlich, von der der Vielteilchen.

An der Luft getrocknetes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gel wurde etwas zerkleinert und durch Siebung in fünf Fraktionen

verschiedener Teilchengröße zerlegt. (2,27 bis herab zu 0,43 mm Seitenlänge.) Die Adsorption für As_2O_3 ist nicht verschieden: Trotz der Verschiedenheit der äußeren Oberflächen adsorbieren gleiche Gewichtsmengen gleich viel. Nur scheint die Adsorption bei den größeren etwas langsamer zu erfolgen. „Das Adsorptionsvermögen wird hier allein durch die im Innern der Teilchen liegenden, die Einteilchen begrenzenden inneren Grenzflächen bestimmt. Diese Unabhängigkeit des Adsorptionsvermögens eines Präparates von der äußeren Oberfläche der adsorbierenden Teilchen gilt natürlich nicht allgemein. Sie kann nur dann eintreten, wenn die Teilchen a) aus Einteilchen gebildete Vielteilchen und b) für den Adsorbenden vollkommen durchlässig sind.“ R. E. Lg.

Meyer, J., Ueber die Dicke der an einer Gefäßwand adhären den Flüssigkeitsschicht. (Zeitschr. f. physik. Chem. 96, 275, 1920.)

Durch solche wird der Wärmedurchgang erschwert. Kennt man das Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeit, so läßt sich unter gewissen Versuchsbedingungen die Dicke der adhären den Flüssigkeitsschicht aus der Menge der hindurchgegangenen Wärme berechnen. Aus einigen Versuchen, bei denen Wärme durch ein Kupferblech in Wasser hineindrang, konnte die Dicke der adhären den Schicht aus dem Temperaturanstieg zu 0,006 bis 0,009 cm berechnet werden. Die Durchrechnung einiger Strömungsversuche von L. Grätz (Wied. Ann. 25, 337, 1885) führte zu Werten, die zwischen 0,0018 und 0,0043 cm liegen. Die Dicke der adhären den Schicht in den durchströmten Röhren ist um so geringer, je schneller die Flüssigkeit hindurchströmt. R. E. Lg.

Reichinstein, D., Ein elektrolytischer Stromverstärkungseffekt — ein neuer elektrolytischer Verdrängungseffekt, und der Zusammenhang zwischen Elektrolyse und Elektronenemission im Vakuum. (Zeitschr. f. physik. Chemie 95, 457, 1920.)

Die für die Elektrolyse gültigen zwei Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, nämlich der Trägheitssatz und das Verdrängungsprinzip haben auch ihre volle Gültigkeit bei der Elektronenemission im Vakuum. R. E. Lg.

Reis, A., Die chemische Deutung des Kristallgitters. (Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 412, 1920.)

Die Kohäsionseigenschaften der festen Körper hängen hauptsächlich ab von der Festigkeit der schwächsten Bindungen, deren Zerreißen zur Zerlegung des Gitters genügt. Es sind hier prinzipiell die Ionengitter zu unterscheiden von den Molekül-gittern. Bei ersteren sind es die elektrostatischen Anziehungskräfte der Ionen, bei letzteren die zwischenmolekularen Bindungen, die vom chemischen Standpunkt als Betätigung von Restaffinitäten angesehen werden können. R. E. Lg.

Rona, P., u. G. György, Untersuchungen über Sedimentierung. (Biochem. Zeitschr. 105, 133, 1920.)

G. Bodländer hatte 1893 gesagt: Im Gegensatz zu den Elektrolyten beschleunigen Nichtelektrolyte das Absetzen von Kaolinsuspensionen nicht. In einer so allgemeinen Fassung stimmt der Satz nicht. Denn viele Nichtelektrolyte beschleunigen die Sedimentierungsgeschwindigkeit wesentlich. In den homologen Reihen wächst diese Wirkung mit der Länge der Kette. Die Erscheinung läßt sich zurückführen auf eine Sensibilisierung (vgl. Freundlich, Rona, Kruyt, Michaelis) der suspendierten Teilchen gegen die in

der Suspension vorhandenen Elektrolyte durch die Nichtelektrolyte. Der Umstand, daß Kohle nicht in dieser Weise beeinflußt wird, spricht auch für diese Auffassung. R. E. Lg.

Werth, A. van der, Zur Theorie des festen Aggregatzustandes. (Zeitschr. f. physik. Chemie 95, 129, 1920.)

Auffassung der mechanischen Festigkeit und der spezifischen Wärme als Aeuerungen der gleichen Kraft, welche der Verschiebung und Trennung der Moleküle entgegenwirkt. Die Zusammenstellung der Konstanten einiger Metalle zeigt, daß tatsächlich Stoffe mit großer Festigkeit hohe spezifische Wärme besitzen. R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Loeb, J., Ionenserien und die physikalischen Eigenschaften der Proteine. II. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 247, 1920.)

Auch hier wird die Berechtigung der Hofmeister-Reihe bestritten. Man dürfe nicht allgemein sagen, die Chloride, Bromide und Nitrate wirkten quellend auf die Gelatine, dagegen die Azetate, Tartrate, Zitate und Phosphate entquellend. Sorgt man dafür, daß das pH der Gelatine das gleiche ist, so ist die Quellungswirkung die gleiche für Gelatinechlorid, -nitrat, -trichlorazetat, -tartrat, -succinat, -oxalat, -zitat und -phosphat. Dagegen ist die Quellung wesentlich schwächer bei Gelatinesulfat. Das erklärt sich dadurch, daß sich die starke Säure H_2SO_4 der Gelatine gegenüber als zweiwertig verhält. Die vorher genannten schwachen zwei- und dreibasischen Säuren verhalten sich dagegen der Gelatine gegenüber wie einwertige. Ähnliches gilt für die Kationen. R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Anonym, Die Entwicklung des Apparatewesens auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Großindustrie während des Weltkrieges. (Chem.-Ztg. 43, 293, 1919.)

Der kolloidchemisch so interessante Cottrellprozeß der Staubbeseitigung aus Hüttengasen ist verbessert worden durch die Einführung der „Sprühelektroden“. Man hat in Amerika in Blei- und Kupferschmelzhütten die günstigsten Ergebnisse erzielt, so daß sich auch für deutsche Hütten ein solches Verfahren dringend empfiehlt. Dagegen versagt der Prozeß, wenn es darauf ankommt, gasförmige, saure Bestandteile des Hüttenrauchs durch Behandlung mit Wasserdampf usw. niederzuschlagen. In Japan (Met. Chem. Eng. 17, 484, 1917) will man dieses Problem gelöst haben durch gleichzeitiges Einstäuben von Kalkstaub. Es bildet sich CaSO_4 , welches elektrisch niedergeschlagen werden kann. R. E. Lg.

Biltz, W., u. W. Stollenwerk, Ueber Halogensilberammoniakate. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 114, 174, 1920.)

Eine sehr große Rolle spielte bei den Versuchen das Alter der Silberhaloide. AgCl , das in frisch gefälltem Zustand unter flüssigem Ammoniak glatt 3 Mole NH_3 addierte, lagerte, als es 2 Monate alt

war, unter gleichen Bedingungen nur 0,1 Mol NH_3 an. Es besaß die Tension des Triamins, obgleich seine Zusammensetzung innerhalb der Monoamin-grenzen lag. In anderen Fällen schienen an gealterte Präparate angelagerte kleine NH_3 -Mengen lediglich durch Adsorption festgehalten zu sein. — Das Altern wird durch Temperaturerhöhung befördert.

R. E. Lg.

Busch, M., **Ueber katalytische Hydrogenisation.** (Chem.-Ztg. 44, 751, 1920.)

Als Katalysator zur Substituierung von organisch gebundenen Halogenen durch Wasserstoff dient auf CaCO_3 niedergeschlagenes Palladium. R. E. Lg.

Kypourou, S., **Ueber den Nachweis verschieden edler Teile an Metallstücken.** (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 114, 157, 1920.)

Cushman und Gardner „The corrosion and preservation of iron and steel“ (New York 1910) geben folgendes Verfahren an: Legt man ein Stück Eisen, z. B. einen Nagel, in eine neutrale Agar-Gallerte, die Kaliumferrizyanid und Phenolphthalein enthält, so geht an den unedlen Stellen Fe^{++} -Ion in Lösung unter Bildung von Turnbull-Blau. An den edleren Stellen entladet sich H^{+} -Ion, die grüne Gallerte wird durch Reduktion des FeCy_6^{--} -Ions entfärbt, und das zurückbleibende OH^{-} -Ion bewirkt eine Rötung des Phenolphthaleins. — Als Verf. die Nägel nach der Entfettung durch KOH noch mit H_2SO_4 beizte, zeigten sie an ihrer ganzen Oberfläche Blaufärbung. Nur an der Spitze trat Rötung auf. Da sich die Erscheinung bei Ferrizyankalium durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs kompliziert, wurde zu den weiteren Versuchen Ferrozcyankalium verwendet. Mit diesem als Indikator können auch an Stücken von Mn, Zn, Cd, Al, Ni verschieden edle Teile nachgewiesen werden.

Von Oxyd befreite Kupferstückchen wurden mit dem Diamant geritzt und in eine Agar-Gallerte mit Phenolphthalein und 1 Proz. K_4FeCy_6 gelegt. Die Kratzer waren nach einigen Tagen dunkler braun als die Umgebung. Eben solche Silberplättchen kamen in eine KJ -haltige Agar-Gallerte. Die Kratzer erschienen tiefschwarz von AgJ . Die Potentialdifferenz zwischen dem bearbeiteten und dem weichen Silber ist daran schuld.

R. E. Lg.

Schmidt, G., **Die großtechnische Ultrafiltration.** (Chem.-Ztg. 44, Nr. 107, 1920.)

Der Begriff „Ultrafiltration“ wird hier weiter gefaßt, als es sonst üblich ist. Die bekannten Mängel der Filtertücher in den Filterpressen (daß sie bei den hohen Drucken sehr rasch leiden) werden geschildert. Die Morel-Metallsiebe sind (noch) nicht dicht genug. Hier werden um einen grob durchlochenden Blechzylinder viele einzelne, möglichst dünne Drahtnetze aufeinander gestapelt und zusammengepreßt. Im Innern der zylindrischen Filterfläche befindet sich eine Schranke, die kontinuierlich den sich an die innere Wand absetzenden Filterschlamm abschabt und zu einer verschließbaren unteren Öffnung herausbefördert, während eine gleichmäßig starke, etwa der Dicke des durchlochenden Blechzylinders entsprechende Schlammschicht zwischen dem äußeren Schneckenrand und der Filterfläche dauernd stehen bleibt. Diese Schlammschicht bildet das eigentliche Filter, während der stabile Filterkörper nur als Gerüst dafür dient.

R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Hager, G., **Die Umwandlung des Aetzkalks im Boden und die Löslichkeit der gebildeten Kalkverbindungen in ihrer Beziehung zur Theorie der Kalkwirkung.** (Journ. f. Landwirtsch. 65, 245, 1917.)

Tatsache ist, daß der gebrannte Kalk bezügl. der Beeinflussung der verschiedenen Bodeneigenschaften, wie Durchlässigkeit, Wasserkapazität, Hygroskopizität, kapillarer Steigkraft usw. den kohlensauen Kalk in seiner Wirkung im allgemeinen ganz erheblich übertrifft. Das wäre nicht gut möglich, wenn die landläufige Meinung richtig wäre, daß der gebrannte Kalk im Boden in sehr kurzer Zeit in CaCO_3 übergeht. Nur ein Teil des Kalks unterliegt dieser CO_2 -Bindung. Der andere wird von den Bodenbestandteilen adsorbiert. Ob die „Kalkadsorption“ durch Oberflächenwirkung oder durch chemische Ursachen bzw. beides bedingt ist, muß dahingestellt bleiben. „Die durch Kalkdüngung erhöhte Adsorptionsfähigkeit der Böden für andere Basen, wie Kali und Ammoniak, findet so eine befriedigende Erklärung. Der adsorbierte Kalk unterliegt mit Salzen anderer Basen dem Austausch.“ [Diese Worte sind wichtig zum Verständnis für das, was Verf. zuweilen unter „Adsorption“ meint. Ref.]

Nach den Beobachtungen Givens, von Zyls und des Verf. „ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß der von den Bodenbestandteilen adsorbierte Kalk zu der Krümelstruktur in irgendwelchen Beziehungen steht. Ob durch die Vereinigung von Kalk und Tonteilchen die physikalische Struktur verändert wird, oder ob die Kolloide durch die Kalkadsorption nur eine größere Widerstandsfähigkeit gegen die aufteilende Wirkung salzarmen Wassers erhalten, muß noch dahingestellt bleiben.“ Die Bildung von körnigen Kalziumzeolithen aus den nach Gans schleimigen Natriumzeolithen ist ausgeschlossen, da die Kalkadsorption ohne Basenaustausch erfolgt.

R. E. Lg.

Loew, O., **Ueber den Einfluss des Kalk-Magnesia-Verhältnisses auf das Wachstum der Pflanzen.** (Journ. f. Landwirtsch. 1920, 225.)

Ein Teil der Differenzen mit Pfeiffer soll auf Verwendung von CaCO_3 und MgCO_3 anderen Dispersitätsgrades beruhen. „Daß die Größe der Teilchen hier allein maßgebend ist, wird niemand bezweifeln.“

R. E. Lg.

Ramann, E., u. H. Junk, **Basenaustausch der Silikate, III.** (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 114, 90, 1920.)

Auch der Basenaustausch zwischen Permutit und Magnesiumsalzen beruht auf Ionenreaktionen. „Erscheinungen, welche auf physikalische Adsorption zurückzuführen sind, kamen im Lauf der Arbeit nicht zur Beobachtung.“

R. E. Lg.

Tuyl, F. M. van, **Der Ursprung des Dolomits.** (Jowa Geologic. Survey Rep. 25, 251, 1916.)

Bis auf einige unbedeutendere Vorkommen ist die Hauptmasse der Dolomite durch Umwandlung von Kalkstein entstanden. Und zwar meist unterhalb der Meeresoberfläche; nur lokal und sehr unvollständig durch Grundwasser. Immer findet man ein sehr viel leichteres Vordringen der Dolomitisierung im zerklüfteten Gestein.

R. E. Lg.

Witte, F., **Die Aufschlüsse der Grube Callerstollen und die Frage der Entstehung der Knotten-**

erzlagerstätten in dem Buntsandstein am Nordrand der Eifel. (Metall u. Erz 11, 369, 408, 1914.)

Die bleiglanzführenden Lösungen stiegen in Spalten auf und wurden vom Ton des Sandsteinbinde- mittels adsorbiert. Das gleiche gilt von den Lehm- erzlagerstätten. R. E. Lg.

Stiny, J., Einige Beziehungen zwischen Kolloidchemie, Geologie und Technik. (Jahrb. d. Geol. Reichsanst. Wien 68, 259, 1919.)

Läßt man Wasser auf die zu Kuchen gepreßten Sande tropfen, so zeigt sich zunächst eine Abnahme der Standfestigkeit mit dem Kleinerwerden des Korns. Von einem gewissen Punkte aber, wo die Sande anfangen, bildsam zu werden und auch andere Eigenschaften der Tone anzunehmen, in die sie allmählich übergehen, nimmt dann die Standfestigkeit wieder zu, wenigstens in dem Sinne, daß zum Eintreten von Rutschungen längere Zeit und stärkere Durchfeuchtung notwendig wird. R. E. Lg.

Wetzel, W., Ältere und neuere Vorstellungen vom Kreidemeer. (Mitt. d. Verb. techn.-wiss. Ver. Schleswig-Holsteins 7, 47, 55, 1920.)

„Zur Erklärung der für die Kreide so charakteristischen Feuersteinknollen läßt sich zwar anführen, daß die Skeletsubstanz von Kiesel Schwämmen des Kreidemeers vielfach aufgelöst worden ist, um wiederum als Kieselsäure-Gel ausgeflockt zu werden. Aber das Schicksal der Kieselsäure im Kreidesediment bietet ungeklärte Fragen dar.“ Die Mikroskopie von Feuersteinsplittern ergab, daß die Mehrzahl der Kreidefeuersteine sehr früher Bildung sein müssen. Denn sie enthalten in überraschender Menge leicht vergängliche organische Körper. R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Atzler, E., u. E. Döhring, Physikalisch-chemische Beiträge zum Problem der Blutgerinnung. (Biochem. Zeitschr. 110, 245, 1920.)

Die Messung der Wärmetönung bei der Blutgerinnung sollte entscheiden, ob es sich bei der Bildung der Fibrins aus dem Fibrinogen um eine tiefgreifende chemische Umwandlung oder vorwiegend um eine Aenderung des Kolloidzustandes handelte. Eine Entscheidung wurde nicht herbeigeführt. Die Nichtmeßbarkeit der Wärmetönung könnte nämlich bedingt sein durch die zu geringe Empfindlichkeit der kalorimetrischen Apparatur. Auch eine Aenderung des Volumens ließ sich nicht feststellen. Entgegen den Angaben von Bayliss (Biochem. Journ. 1, 175, 1906) trat auch keine meßbare Aenderung der Leitfähigkeit ein. R. E. Lg.

Bechhold, H., u. W. Kraus, Kolloidstudien über den Bau der roten Blutkörperchen und über Hämolysen. I. (Biochem. Zeitschr. 109, 226, 1920.)

Nach P. Ehrlich bedingt $HgCl_2$ in höherer Konzentration bei der Einwirkung auf rote Blutkörperchen Härtung, bei niedriger Konzentration Hämolysen. Diese Vorgänge werden hier ultramikroskopisch verfolgt. Die Hämolysen geht in drei Stufen vor sich: 1. Auflösung des $HgCl_2$ in der Oberfläche. 2. Kontraktion einer entweder bereits vorgebildeten oder sich erst durch die Einwirkung der $HgCl_2$ bildenden Blase an der Innenseite der Membran. Gleichzeitig Auspressung des flüssigen Inhalts einschließlich der Hämoglobinlösung. 3. Die durch die Kontraktion frei gewordenen flüssigen Bestandteile verlassen die Blutkörperchenscheibe durch die ver-

letzte Oberfläche unter Bildung von Schläuchen und Blasen, welche zuerst an die Silikatgewächse erinnern. Da jedoch hier osmotische Vorgänge bei der Erklärung ausschließen, ist die Ähnlichkeit nur eine äußerliche. R. E. Lg.

Brinkmann, R., u. E. van Dam, Bemerkungen zu der Arbeit „Die Permeabilität der roten Blutkörperchen für den Traubenzucker“ von M. Bönninger. (Biochem. Zeitschr. 108, 74, 1920.)

Entgegen Bönninger's Ansicht: Normale Blutkörperchen sind glukose-impermeabel. Bönninger hat seine Körperchen verändert durch Wegspülung des Cholesterins durch die isotonische Glukoselösung. Außerdem hat er den Gerinnungsanfang nicht verhindert. R. E. Lg.

Brooks, S. C., Die Kinetik der Inaktivierung des Komplements durch Licht. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 169, 1920.)

Die Inaktivierung des Komplements durch ultraviolette Licht ist begleitet von einer Verminderung der Oberflächenspannung des Serums. R. E. Lg.

Cushny, A. R., Das kolloidfreie Filtrat des Serums. (Journ. of Physiol. 53, 391, 1920.)

Filtration von Blutserum durch eine Walpole'sche Kolloidmembran. Die Kolloide wurden zurückgehalten. Die meisten übrigen Stoffe, wie Salze, Zucker, Harnstoff fanden sich im Filtrat in der gleichen Konzentration wie im Serum. Nur Ca und vielleicht Mg gingen in geringerer Konzentration ins Filtrat. Nur letztere, nicht aber die anderen Salze werden zum Teil an die Serumkolloide gebunden sein. R. E. Lg.

Eye, R., Die Verteilung der Glukose zwischen Plasma und roten Blutkörperchen. (Biochem. Zeitschr. 111, 189, 1920.)

Bei Ziege, Rind, Kaninchen enthält das Blutkörperchen keine Glukose; beim Hund $\frac{1}{3}$ vom Plasma; beim Menschen $\frac{3}{4}$ vom Plasma. Wird Glukose zu Blut von Ziege, Rind, Kaninchen, Hund gesetzt, so bleibt sie ganz im Plasma. Das Blutkörperchenhäutchen muß bei diesen Tieren impermeabel für Glukose sein. Durch Behandlung mit Formaldehyd wird diese Impermeabilität für Glukose (und auch für Elektrolyte) aufgehoben.

Wichtig ist auch des Verf. Mahnung, daß die allgemeine osmotische Auffassung der Volumenänderungen und des Hämolyseverhältnisses der Blutkörperchen einer Revision bedarf. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., Gegenseitige Wachstums- hemmung bei Pilzkulturen. (Zentralbl. f. Bakt. 51, 85, 1920.)

Bei auf Gelatine gezüchteten Bakterienkulturen bleiben vielfach Lücken zwischen den Kulturen frei. — Die einzelnen Kolonien saugen die Nährmittel der Gelatine auf, so daß stets neue nachdiffundieren müssen. Dabei ist jede Kolonie von einem nährstoffarmen Hof umgeben. Werden nun durch die benachbarte Lage mehrerer Kolonien Teile solcher Höfe eingeschlossen, so ist das Nachdiffundieren von Nährstoffen unterbunden, wodurch diese Stellen von den sich ausbreitenden Pilzen unbesiedelt bleiben. Der Autor reproduziert diese Erscheinung mit Halogensilber- niederschlägen in Gelatine. F. Sekera.

Loeb, R. F., Radioaktivität und physiologische Wirkung des Kaliums. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 229, 1920.)

Die Theorie von Zwaardemaker, daß das KCl in Blut und Ringerlösung durch seine geringe Radioaktivität wirksam sei, wird widerlegt.

R. E. Lg.

Michaelis, L., **Die Bedeutung der Magensaure.** (Biochem. Zeitschr. 111, 105, 1920.)

In Erwiderung an J. Traube wird betont, daß Sulfosalizylsäure das Pepsin zu aktivieren vermag, obgleich diese Säure die Eiweißkörper nicht zur Quellung, sondern zur Fällung bringt. Die Ansäuerung ist die *conditio sine qua non*. Die Quellung ist es nicht.

R. E. Lg.

Norgaard, A., **Ueber die Pepsinbestimmung in achylischen Probemahlzeiten mit besonderer Berücksichtigung der Adsorption von deren festen Teilen.** (Biochem. Zeitschr. 107, 145, 1920.)

Durch Adsorptionserscheinungen kann diese Bestimmung beeinflußt werden. — Als Vermutung wird ausgesprochen, daß Pepsinogen nichts anderes sei als durch Adsorption an die Zellen der Schleimhaut festgehaltenes Pepsin. Die Behandlung mit HCl würde hiernach keine Aktivierung im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes sein, sondern die Aufhebung einer im alkalischen Medium erfolgten Adsorption. R. E. Lg.

Pribram, H., u. G. Herrnheiser, **Zur Kenntnis der adialysablen Bestandteile des Menschenharns.** (Biochem. Zeitschr. 111, 30, 1920.)

Im Kolloid des normalen Harns ergeben sich keine Stoffe von stark toxischer Wirkung, wie sie manche frühere Autoren annahmen. Physiologische Wirksamkeit haben jedoch einige dieser Kolloide.

R. E. Lg.

Rohonyi, H., **Das Problem der Azidose und eine neue Prüfung auf dieselbe in kleinen Blutmengen.** (Münch. med. Wochenschr. 67, 1465, 1920.)

Bei der Bedeutung der Azidose für die Quellungszustände im Organismus ist der Befund von Bedeutung: Sind zwar elektrometrisch meßbare Veränderungen der H-Ionen-Konzentration im Blut bisher bei keiner Erkrankung festgestellt, so ist doch eine „Azidose“ in gewissen physiologischen und pathologischen Zuständen möglich und auch tatsächlich vorhanden.

R. E. Lg.

Rona P., u. P. György, **Zur Kenntnis der Urease. Zugleich ein Beitrag zum Studium der Giftwirkungen.** (Biochem. Zeitschr. 111, 115, 1920.)

M. Jacoby hatte eine Förderung der Wirkung der Sojabohnen-Urease durch Serum beobachtet. Dieser Einfluß tritt aber nur bei langdauernden Versuchen ein. Man wird an die Serumweißkörper als Schutzkolloide denken müssen, die das Ferment durch Adsorptionsvorgänge oder durch chemische Bindung des gebildeten Ammoniaks vor diesem Spaltprodukt schützen. Dafür spricht, daß zuweilen (allerdings nicht immer) auch Gelatine eine ähnliche fördernde Wirkung hatte.

R. E. Lg.

Rothlin, E., **Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungsweise einiger chemischer, vasotonischer Substanzen organischer Natur auf überlebende Gefäße, II.** (Biochem. Zeitschr. 111, 257, 1920.)

Außer Adrenalin läßt sich in reinem peripheren Oxalatblut, bzw. im Normalblut mit Sicherheit keine vasotonische Substanz mit den verwendeten biologischen Testobjekten nachweisen. Wohl aber entsteht eine solche bei der Gerinnung des Bluts. [Vgl. auch Battelli, O'Connor u. a.] Diese Substanz ist leicht dialysabel und die Ausfällung der kolloiden Serum-

bestandteile ändert nichts an der Wirksamkeit des Filtrats. Rothlin nimmt an, daß sie sich bei der Gerinnung erst neu bildet durch eine Spaltung. Sonst müßte man annehmen, daß eine für diese Substanz semipermeable Membran bei diesen Zellen existiere oder daß sie vorher an kolloide Teile adsorbiert war und nun frei werde.

R. E. Lg.

Schulze, P., **Membran und Narkose, II. Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen an narkotisierten Muskel- und Bindegewebsmembranen.** (Biochem. Zeitschr. 108, 1, 1920.)

Benutzt man einerseits bindegewebsreiche, andererseits parenchymreiche Gewebe in ihrer Gesamtheit als Membranen, so zeigen diese keine verschiedenartige Beeinflussbarkeit ihrer Leitfähigkeit unter dem Einfluß verschiedener Narkotika. Es ist, als wirke das Narkotikum auf Interstitien und Zellen gleich.

„Man könnte allmählich zu der These von einem gradezu ubiquitären Angriffspunkt der Narkotika gelangen, wobei dann allerdings die Vorstellung von der hohen Adsorbierbarkeit der Narkotika das Gemeinsame all dieser Angriffspunkte in adsorptionsfähigen Oberflächen zu suchen, Anlaß wäre.“ Aber zunächst muß man doch noch andere als Leitfähigkeitsmessungen abwarten. Jedenfalls ist es aber verfrüht, aus Beobachtungen an einem so komplizierten Objekt wie einer Bindegewebsmembran, also einem aus Parenchym und Interstitium gemischten Membrangebilde, Schlüsse auf Veränderungen zu ziehen, die sich (vielleicht) nur an einer Komponente desselben, dem Parenchym, abspielen.

R. E. Lg.

Straub, H., u. K. Meier, **Blutgasanalysen. VIII. Der Einfluß einiger Digitaliskörper auf die Ionendurchlässigkeit menschlicher Erythrozyten.** (Biochem. Zeitschr. 111, 67, 1920.)

Die bisherigen Versuche werden in folgender Weise gedeutet: In schwach basischer Lösung sind die roten Blutkörperchen für Elektrolyte undurchlässig. Bei einer bestimmten, scharf definierten H-Ionenkonzentration werden sie plötzlich ionendurchlässig. Die eingedrungenen Säureanionen treten dann mit dem im Zellinnern vorhandenen Hämoglobin in Reaktion. Es wird dann plötzlich pro Mol Hämoglobin ein Mol CO₂ mehr gebunden. Das gibt ein scharfes Kennzeichen.

Fügt man der Suspensionsflüssigkeit K-Ionen zu, so werden die Zellen schon bei niedrigerer H-Ionenkonzentration durchgängig. Ca-Ionen unterstützen bei ganz niedrigen Konzentrationen das K-Ion, erschweren aber bei höheren Konzentrationen die Durchgängigkeit.

Man braucht dabei nicht an körperliche Membranen zu denken. Die Phasengrenze zwischen Suspensionsflüssigkeit und Zelle genügt. An dieser spielen sich die angenommenen Ionenadsorptionen ab.

Da nach v. Weizsäcker die Digitaliskörper deutliche Oberflächenaktivität besitzen, wurden die Verf. angeregt, die Art dieser Oberflächenwirkung nach ihrem Verfahren zu prüfen. Es zeigte sich, daß die in physiologischer NaCl-Lösung suspendierten Erythrozyten nach Zusatz von Digitaliskörpern erst bei höherer Azidität anionendurchlässig werden. Ihre Wirkung stimmte also überein mit derjenigen der Ca- und anderer Erdalkalitionen bei höheren Konzentrationen. Sie ist der Wirkung der K-Ionen antagonistisch. Die Annahme von O. Löwi und G. Pietrkowski von einer Beziehung der Digitaliswirkung zur Ca-Wirkung wird also bestätigt.

R. E. Lg.

Togawa, T., **Einfluß kolloider Kohlenhydratlösungen auf die peptische Eiweißverdauung in künstlichem Magensaft.** (Biochem. Zeitschr. 109, 18, 1920.)

Nach L. A. I. Maxwell (1915) adsorbiert eine kolloide Kohlehydratlösung (Stärke), sobald sie von Diastase nicht hydrolysiert wird, Pepsin und bedeutet daher eine große Störung für die Eiweißverdauung im Magen, während die nicht kolloide (ungekochte) Stärke-Suspension keinen Einfluß darauf haben soll. So fand er die Dauer der peptischen Verdauung von Fibrin viermal länger bei Gegenwart von 2 Proz. kolloider Stärkelösung als bei deren Abwesenheit. (Vergleich der Digestionsgrade nach Grützner.)

Das könnte namentlich für die Ernährung von Kindern von großer Bedeutung sein. Die Nachprüfung mit Eiereiweiß, Kuhmilch und Edestin in vitro ergab jedoch, daß nennenswerte Störungen bei der peptischen Verdauung nicht zu erwarten sind. R. E. Lg.

Verzár F., **Zur Frage des Nachweises der Permeabilitätsänderung der Nerven bei Narkose und Erregung.** (Biochem. Zeitschr. 107, 98, 1920.)

Folgende zwei Tatsachen werden hingestellt als bedingt durch eine Permeabilitätsänderung, wobei es noch unentschieden bleibt, ob es sich um eine Vermehrung oder Verminderung handelt: 1. Die von Biedermann beobachtete Abnahme der Polarisierbarkeit in der Narkose; 2. Narkose verstärkt den Thermostrom, welcher entsteht, wenn man von zwei Stellen eines Froschnerven eine Ableitung zum Galvanometer führt, und die eine Ableitungsstelle erwärmt oder abkühlt.

Entgegen der üblichen Annahme soll es sich bei Erregung und Narkose nicht um eine entgegengesetzte, sondern um eine gleichartige Permeabilitätsveränderung handeln. „Wenn die Erregung aussieht wie das Öffnen einer Tür, so kann in der Narkose das Türöffnen nicht mehr zustande kommen, weil sie schon geöffnet ist, durch die identische Wirkung des Narkotikums.“ R. E. Lg.

Wacker, L., **Kohlensäuredruck oder Eiweißquellung als Ursache der Muskelkontraktion?** (Biochem. Zeitschr. 107, 117, 1920.)

Weitere Stützpunkte für die (Koll.-Zeitschr. 24, 140, 1920 vorgetragene) Kohlensäurehypothese. In der Milchsäure sind noch 96 Proz. des Energievorrats des Glykogens vorhanden. Im ermüdeten Muskel kommt keine freie Milchsäure vor. Die Reaktion des Muskels ist vielmehr in allen Stadien amphoter. Das spricht gegen die Quellungstheorie. Diese läßt außerdem unerklärt die Erschlaffung, die Erholung und die anoxybiotische Muskelarbeit. Nach landläufigen Begriffen sind Quellungs- und Entquellungsvorgänge langsame Prozesse, während eine Muskelkontraktion mit explosionsartiger Geschwindigkeit erfolgen kann. Wenn auf einen langsamen Quellungs Vorgang eine ebenso zeitraubende Entquellung folgen soll, kann man sich nicht vorstellen, wie z. B. die 400 Kontraktionen in der Sekunde beim Insektenflügel zustande kommen sollen, ganz abgesehen von der zur Beseitigung der Milchsäure nötigen Zeit. R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Acél, D., **Ueber die oligodynamische Wirkung der Metalle.** (Biochem. Zeitschr. 112, 23, 1920.)

Chemischer Nachweis, daß das metallische Silber dabei wirklich in Lösung geht. — Um Silbersulfid

bildet sich auf einer mit Staphylokokken beimpften Agarplatte kein bakterienfreier Hof, um das besser lösliche Chlorsilber ein solcher von 10 mm, um das noch leichter lösliche Silberoxyd ein solcher von 16,4 mm. R. E. Lg.

Bechhold, H., u. L. Reiner, **Die Stalagmone des Harns.** (Biochem. Zeitschr. 108, 98, 1920.)

Es sind hauptsächlich pathologische Eiweißabbauprodukte, welche die von Schemensky beobachtete Oberflächenspannungsniedrigung bei manchen pathologischen Harnen veranlassen. R. E. Lg.

Binz, A., **Die neuere Entwicklung des Salvarsangebiets.** (Pharmaz. Ztg. 65, 730, 1920.)

Das schon Ehrlich bekannte Silbersalvarsan bekam durch Kollé größere Bedeutung, nachdem Ritz eine starke Wirkung von kolloidem Silber bei Kaninchensyphilis festgestellt hatte. — Salvarsannatrium unterscheidet sich therapeutisch von dem durch Auflösen des Salvarsans in Natronlauge erhaltenen Präparate, obgleich der Chemiker Identität annahmen sollte. Nach Bauer neigt letzteres mehr dem Kolloidzustand zu als ersteres. Das soll den Unterschied bedingen. R. E. Lg.

Bonsmann, M. R., **Vergleichende Untersuchungen über Kolloidreaktionen im Liquor cerebrospinalis.** (Deutsch. Arch. f. klin. Med. 134, Heft 1, 1920.)

Die meisten, wenigstens annähernd spezifischen Reaktionen liefert das Goldsol. Das Mastixsol kommt allein kaum in Betracht; nur als Bestätigung der Goldreaktion. Kollargol und Berlinerblau verwirft der Verf. R. E. Lg.

Dahle, H. H., **Die Verwendung kolloider Präparate in der Medizin.** (Journ. Soc. Chem. Ind. 39 (Rev.), 211, 1920.)

Kritik des gleichnamigen Buchs von A. B. Searle. Man sollte nicht, wie Searle es tat, die besondere Aktivität der kolloid verteilten Arzneimittel betonen, sondern gerade umgekehrt ihre geringe Aktivität [im Vergleich zum echtgelösten]. So bilden sie Depots von inaktivem Material, welches lange Zeit aktives Material liefern kann, indem es in echte Lösung übergeht. Salvarsan, in alkalischer Lösung injiziert und durch die Plasmaproteine geschützt, ist bei der Wasserstoffionenkonzentration des Bluts kolloid gelöst, Neosalvarsan dagegen echt. Auf die Spirochäten wirkt bei beiden nur der echt gelöste Anteil. Salvarsan bleibt lange im Organismus und liefert während dieser Zeit ständig geringe Konzentrationen von echtgelöstem. Neosalvarsan wird dagegen rasch ausgeschieden. — Der kolloide Zustand würde auch überall da von Bedeutung sein, wo die Kolloide gerade von denjenigen Gewebsteilen bevorzugt adsorbiert würden, wo ihre Ionenwirkung gebraucht wird. Dann würden sie dort in verstärktem Maß wirksam werden. Aber dies bestätigte sich nur in einer gewissen Anzahl von Fällen. R. E. Lg.

Decker, R., **Zur Therapie der Magenblutungen.** (Münch. med. Wochenschr. 67, 1149, 1920.)

Bei stärkeren Blutungen Injektion von CaCl_2 -haltiger Gelatina sterilisata Merck (-Kalzine) sowie einer Mischung von 10 Proz. NaCl und 1 Proz. CaCl_2 . Dadurch wird die Blutgerinnung und damit die Thrombenbildung befördert. R. E. Lg.

Hausmann, W., u. W. Kerl, **Zur Kenntnis der oligodynamischen Hämolyse.** (Biochem. Zeitschr. 112, 122, 1920.)

Bringt man metallisches Ag, Cd, Cu, Mg, Ni, Pb, Sn oder Zn in eine Aufschwemmung von Erythrozyten in Agar, und läßt dann zur Gallerte erstarren, so bilden sich in einiger Zeit Zonen um die Metallteile aus, in welchen Hämolyse stattfand. Erwähnenswert ist auch eine analoge Zone der Aufhellung um ein für Röntgenzwecke bestimmtes BaSO₄-Präparat. Um ein Bleistück herum zog sich ein schmaler komplett hämolytischer Hof. Auf diesen folgte ein Hof nicht hämolytischer Erythrozyten, an den wieder eine ziemlich stark aufgehellte Zone angrenzte.

R. E. Lg.

Joachimoglu, G., **Die theoretischen Grundlagen der Kohletherapie.** (Chem.-Ztg. 44, 780, 1920.)

Das Entgiftungsvermögen der verschiedenen Kohlearten für Strychnin im Magendarmkanal des Hundes ist ein durchaus anderes, als wie man etwa nach deren Adsorptionsvermögen für Jodlösung erwarten sollte. Eine schwach jodadsorbierende Knochenkohle (Kahlbaum) erwies sich gegenüber Strychnin viel wirksamer als eine stark jodadsorbierende Blutkohle. Eine kolloide Kohle und eine Lindenkohle (Kahlbaum) waren ganz unwirksam.

R. E. Lg.

Joachimoglu, G., **Ueber die narkotische Wirkung, Wirkung auf den Stoffwechsel und auf die Hornhaut einiger Chloride der Methans, Aethans und Aethylens.** (Chem.-Ztg. 44, 780, 1920.)

Hämolytische und narkotische Wirksamkeit dieser Stoffe gehen nicht parallel. „Die Traube'sche Theorie trifft bei diesen Stoffen nicht zu, weil sie die Oberflächenspannung des Wassers nicht ändern.“

R. E. Lg.

Neumann, W., **Intravenöse Einspritzungen von Kalziumchloraten in der Behandlung der Blutungen und Durchfälle.** (Münch. med. Wochenschr. 67, 1290, 1920.)

Bei Lungenblutungen 2 bis 3 mal täglich 5 bis 10 ccm einer zehnprozentigen CaCl₂-Lösung in die Kubitalvene injizieren. Ebenso bei chronischen Durchfällen. Bei letzteren wird mit der gefäßdichtenden Wirkung gerechnet.

R. E. Lg.

Plotho, O. v., **Der Einfluß kolloider Metalllösungen auf niedere Organismen und ihre Ursachen.** (Biochem. Zeitschr. 110, 1, 1920.)

Die Speicherung des kolloiden Goldes hat auf den Pilz außer einer Verzögerung des Fruktifikations-eintritts und des Längenwachstums der Hyphen keine schädlichen Folgen. Sie erfolgt im lebenden Pilz stärker als im toten. Von der Speicherung wird nur die Membran betroffen, die aber keine chemische Verbindung mit dem Gold eingeht. Dieses bleibt im elementaren Zustand erhalten.

R. E. Lg.

Plotho, O. v., **Der Einfluß der kolloiden Metalllösungen nach Uebertragung des Pilzmyzels aus verschiedenen Nährsubstraten.** (Biochem. Zeitschr. 110, 33, 1920.)

Eine Speicherung des kolloiden Au, Ag, Cu im Pilzmyzel findet nicht statt, wenn der kolloiden Metalllösung eine hinreichende Menge eines Schutzkolloids, z. B. Gelatine zugesetzt worden ist. Eine Speicherung der (negativ geladenen) Goldteilchen findet nur statt, wenn die Membranteilchen der Organismen umgekehrt, also positiv geladen sind. Das ist bei saurer Reaktion der Umgebungsflüssigkeit der Fall.

R. E. Lg.

Reitstötter, J., **Kolloide Metalle, ihre technische Herstellung und Verwendung.** (Oesterr. Chem.-Ztg. 23, 144, 1920.)

Durchschlagende Erfolge hat man bisher mit dem kolloiden Hg in der Lues-Therapie nicht gehabt. Infolge des hohen Dampfdrucks neigen die größeren Teilchen dazu, auf Kosten der kleineren zu wachsen, und dann auszuflocken. Deshalb sind Hg-Hydrosole mit verschiedener Teilchengröße instabil. H. Plauson wird mit seiner Schlägmühle auch keine gleichmäßigen Sole erzielen können. Daneben ist die Affinität des Hg zum O so groß, daß bei der hohen Dispersität sofort eine teilweise Oxydation zu erwarten ist. Es gelang Reitstötter, ein vollkommen gleichkörniges kolloides Hg herzustellen. Obgleich die wässrige Lösung unter Paraffinöl aufbewahrt wurde, um den oxydativen Einfluß des Luft-O auszuschließen, konnte man schon nach wenigen Tagen eine Oxydation der Teilchen merken. Das Sol sedimentierte und das Koagulat bestand aus Quecksilberoxyden. [Ein von Reitstötter empfohlener Zusatz von alkalischem Pyrogallol, welches die Oxydation verhindern soll, ist für therapeutische Zwecke natürlich viel zu gefährlich. Ref.] Die Hg-Emulsionen, welche A. Scherschafsky 1903 durch den elektrischen Lichtbogen zwischen Hg-Elektroden in Fetten erhielt, sind zu wenig dispers, als daß man sie kolloid nennen könnte. — Mit Silber sind leichter stabile Sole zu erhalten. — Die Mehrzahl der hier beschriebenen Patente ist bereits erloschen. Die wenigsten davon sind überhaupt je ausgeführt worden. Die Erwartungen der Therapeutik sind nur teilweise erfüllt worden.

R. E. Lg.

Schnabel, A., **Die Verteilung der China-Alkaloide im Blute.** (Biochem. Zeitschr. 112, 112, 1920.)

Die Abnahme des Optochin-Gehalts im Blutserum in Gegenwart von Erythrozyten ist wahrscheinlich zurückzuführen auf Adsorption. „Aus dem Umstand, daß sowohl die Chinaalkaloide als auch Altsalvaran von Tierkohle adsorbiert werden, während die Erythrozyten wohl Optochin oder Chinin, nicht aber Altsalvaran zu binden vermögen, den Schluß zu ziehen, daß es sich bei der Bindung der Alkaloide um einen chemischen Vorgang handle (Schilling und Boecker), kann nicht als vollkommen stichhaltig gelten. In der Adsorptionslehre sind zahlreiche ähnliche Beispiele vorhanden.“

R. E. Lg.

Starkenstein, E., **Zur Pharmakologie des Kalziums.** (Chem.-Ztg. 44, 780, 1920.)

Trotz der 1300 Arbeiten darüber sind die Verhältnisse noch wenig geklärt. Es ergeben sich neue Anhaltspunkte dafür, daß die Ca-Salze durch Verminderung der Gefäßdurchlässigkeit entzündungshemmend wirken. (Atophan wirkt dagegen auf ganz andere Weise entzündungshemmend.) Die allgemeine toxische und pharmakologisch-therapeutische Wirkung ist nicht allein abhängig von der Menge des Ca, sondern auch vom Anion der Salze, CaCl₂ ist viel wirksamer als Ca-Azetat oder Ca-Laktat. Ca-Phosphat bleibt unwirksam.

R. E. Lg.

Stoelzner, W., **Ueber Versuche, die Tuberkulose durch wasserlösliche Stoffe zu beeinflussen.** (Münch. med. Wochenschr. 67, 1196, 1920.)

Leitgedanke: Behandlung mit Fettsäureestern könnte die Wachsmembran der Tuberkelbazillen zum Quellen bringen und dadurch die Struktur der Bak-

terien stören oder das Eindringen von gelösten bakteriziden Stoffen aus Blut und Lymphe in die Bakterien erleichtern. Die entsprechenden Tierversuche waren jedoch vollkommen ergebnislos.

R. E. Lg.

Weigelt, W., Die Goldsolreaktion im Liquor cerebrosppinalis. (Deutsche Zeitschr. f. Nervenheilkunde 1920.)

1. Theorie: Nach Rückblick auf die historische Entwicklung der Goldreaktion werden die bisherigen Anschauungen über das Wesen der G. R. erörtert. Verfasser kommt zu folgenden Schlüssen. Die G. R. zeigt mit größter Empfindlichkeit nicht neuartige chemische, etwa spezifische Stoffe in Liquor cerebrosppinalis an, sondern eine pathologische, kolloide Zustandsänderung der Eiweißkörper, welche in einer größeren Labilität, größeren Dispersität begründet ist. Es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß dieselben kolloiden Zustandsänderungen den positiven Ausfall der Reaktionen nach Sachs, Georgi, Meinicke und auch der Wassermann'schen Reaktion herbeiführen.

2. Technik: Das Gelingen der Goldsolzubeitigung ist in erster Linie abhängig von dem Grade der Neutralisation der vor dem Zusatz der Pottaschelösung stark sauren Goldchloridlösung. Zu geringe Alkaleszenz ist die Hauptursache für Fehlresultate. Als Indikator bewährte sich am besten Azolithmin (violett, entspricht einer H-Ionenkonzentration von 10^{-6} Thiel). Frische Redestillation des aqua dest. ist entbehrlich, sofern das aq. bidest. steril in Jenaer Glas aufbewahrt wurde. Sauberkeit, reine Chemikalien, Traubenzuckermenge und Temperatur sind gegenüber der Neutralisation von untergeordneter Bedeutung. Reduktionstemperatur 85 Grad C und höhere Temperatursteigerung beschleunigt die Reduktion. Jedes Goldsol hat eine ihm spezifische Reduktionsempfindlichkeit, welche mit dem Altern zunimmt.

3. Klinik: 2 Reaktionstypen: a)luetische Erkrankungen und multiple Sklerose fallen bei einer Liquor-NaCl (0,4 Proz.) Verdünnung von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{80}$. b) Blutbeimengungen und Meningitiden bei $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{1280}$. Die positive G. R. beweist einen sich im Zentralnervensystem abspielenden pathologischen Prozeß. Die Stärke der G. R. liegt auf dem Gebiete der Neurolues, die in 100 Proz. positive Resultate ergibt, und zwar viel früher als die Wassermann'sche Reaktion. Das Auftreten der G. R. ist unabhängig von der Wa. R. im Blut.

Anhang: a) Leichenliquor: Sowohl normaler als pathologischer Leichenliquor ergibt regelmäßig positive G. R. Die Zeit des Eintritts der positiven G. R. hängt von der Grundkrankheit ab, die den Tod herbeigeführt hat. Bei fieberhaften Krankheiten tritt die G. R. schon kurz nach dem Tode, bei nicht fieberhaften in der Regel 5 bis 6 Stunden post mortem auf.

b) Das Kongorubinsol: Auf Anregung von Wo. Ostwald untersuchte Verf. die Brauchbarkeit des Kongorubinsols als Ersatz für das Goldsol. Mittelst 0,01 prozentiger Kongorubinlösung konnte normaler und pathologischer Liquor cerebrosppinalis weder kurvenmäßig noch zeitlich unterschieden werden. Als Elektrolyt wurde NaCl benutzt. Verf. prüfte ferner an größerem Material die Angaben von Lüers¹⁾ nach, der im Vergleich mit einer Standardlösung die Farbumschlagzeit eines Gemischs von Liquor, 0,1 Proz. Kongorubinlösung und gesättigter Kaliumchloridlösung

bestimmte. An 22 verschiedenen Liquores konnte kein gesetzmäßiges Verhalten nachgewiesen werden. (Autoreferat).

Usener, W., Ueber die biologischen, diätetischen und pharmakologischen Wirkungen des Kalziums. (Berl. Klin. Wochenschr. 1920, Nr. 48.)

Die Abkichtung der Gefäßwunde durch das Ca wird bestritten. R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Alexander, J., Einige praktische Anwendungen der Kolloidchemie. (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 434, 1920.)

Verhinderung der Rauchbildung. Erzeugung von Nebeln. Prüfung der Wasserfestigkeit von Geweben. Schmiermittel. — Hauptsächlich wird auf die Oberflächenspannungsverhältnisse bei der Flotation aufmerksam gemacht. R. E. Lg.

Bois, H. W. du, Flotation von Bornit. (Metall. Engin. Chem. 14, 326, 1916.)

Elektrostatische Theorie: Die negativ geladenen Oelteilchen benetzen die (positiv geladenen) Mineralteilchen, nicht aber die (negativ geladenen) Gangteilchen. Seltenerweise ist Bornit nicht flotationsfähig. Er wird hier deshalb als negativ geladen betrachtet. Nach Behandlung mit HNO_3 -Dämpfen wird er durch Umladung positiv. [Bornit geht oberflächlich leicht in Kupferindig über. Durch die HNO_3 -Behandlung wird dieser Ueberzug entfernt. Dieses dürfte eher der Grund sein. Ref.] R. E. Lg.

Bonardi, J. P., Wulfenit; seine Konzentrierung und seine Sonderung von Baryt. (Journ. Franklin-Inst. 1920, 47.)

Bei Molybdänit (MoS_2) hat man durch Oel-Flotation so ausgezeichnete Resultate erzielt, daß jetzt 80 Proz. dieser Erze so verarbeitet werden. Bei Wulfenit (Pb MoO_4) können Schwierigkeiten in dieser Aufbereitungsart auftreten, wenn er (wie das in Amerika häufig der Fall ist) als Gangart BaSO_4 hat. Nach Vorbehandlung mit Na_2S kamen seltenerweise Baryt und Wulfenit in gleichen Verhältnissen in den Schaum, wie sie im Erz vorhanden gewesen waren. Es stellte sich dann heraus, daß diese mangelhafte Trennung bedingt war durch einen Eisengehalt des Baryts und Quarzes. Das Eisen war natürlich ebenfalls geschwefelt und schwimmfähig geworden. Hier mußte von der Flotations-Aufarbeitung abgesehen werden. R. E. Lg.

Bonardi, J. P., Molybdit: Sein Vorkommen, seine Entdeckung und Bestimmung in teilweise oxydierten Molybdäniterzen. (Chem. and Metallurg. Engin. 1920, 205.)

Für die Flotation muß Molybdit $= \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3 \cdot 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ erst mit Na_2S geschwefelt werden. Aber hierbei ist Vorsicht notwendig, da MoO_3 in alkalischen Flüssigkeiten etwas löslich ist. Durch Zusatz von CaCl_2 macht man die Lösungen neutral. R. E. Lg.

Macco, A., Vorläufige Mitteilungen über praktische Ergebnisse der bisherigen Erzflotation in Deutschland. (Metall u. Erz 17, 273, 1920.)

Bei dem von Franz verbesserten Gröndal-Verfahren werden in der dünnen Erztrübe durch Einpressen von Luft hohe Schaumsäulen erzeugt. Der

¹⁾ Kolloid-Zeitschr. 27, 177 (1920).

mit Konzentrat beladene Schaum quillt in eine Rinne über, wird darin durch Abspritzen entschäumt und in einem Schüttelkipper entwässert. R. E. Lg.

Mewes, W. C., **Beiträge aus der Praxis der Schwimmverfahren.** (Metall u. Erz 17, 274, 1920.)

Von großer Bedeutung für die bei der Flotation notwendige Schaumbildung ist die chemische Beschaffenheit des Wassers. Für gewisse selektive Wirkungen werden neuerdings auch saure oder basische Grubenwässer benutzt. Einige Verunreinigungen sind äußerst schädlich und verhindern das Abschwimmen; so brackisches Wasser, Spuren Saponin oder Tannin, zuweilen basisches Eisensulfat. Die Wiederverwendung der Abwässer ist wirtschaftlich von großer Bedeutung, da der teure Oelzuschlag hierdurch wesentlich reduziert werden kann. Palston gibt an: Bei Frischwasser 454 g Oel pro Tonne Erz; bei Wiederverbenutzung der Abwässer nur 150 g. — In einer wenig verdünnten Trübe unterstützen die kleinen Teilchen die Schwimmfähigkeit der gröberen Körner. Sind dagegen feine Schlämme zu verarbeiten, so gibt eine wenig verdünnte Trübe eine sehr schlechte Konzentrierung. Besonders gilt dies, wenn die Erze kolloide Schlämme enthalten. Dann muß man mit dem Verhältnis Wasser zu Erz auf 5:1 bis 7:1 gehen. Das erfordert aber mehr Oel und Kraft. Für grobe Sande braucht man 3:1.

Das Wort Oel ist eigentlich unrichtig, da auch Stoffe wie Olein, Fettsäure, Teer usw. benutzt werden. Drei Eigenschaften werden vom „Oel“ verlangt: 1. Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers. 2. Vorzugsweise die Metallteilchen sollen davon überzogen werden. 3. Es muß einen steifen Schaum erzeugen. — Olein, Rizinusöl, Palmöl und andere Schmieröle finden kaum noch Anwendung. Man ersetzt sie durch Oele, die etwas in Wasser löslich sind, wie Terpentin, Kienöl, Teeröle. Naphtha, Benzin dienen zur Mischung mit strengflüssigen Oelen. Man teilt die „Oele“ ein in: a) schäumende Oele (frothers) und b) benetzende Oele (collectors). Beide sind nötig. Eukalyptus- und gewisse Kienöle besitzen beide Eigenschaften. Da die Kosten hierbei zu hoch sind, mischt man meist mehrere Oele. Die Höhe der Schaumschicht ist stark abhängig von der Art der Schwimmmaschine. Für Sande benutzt man große elastische Blasen, für sehr feine Schlämme kleine spröde. Meist tragen kleinere Blasen mehr Konzentrate an die Oberfläche als große Blasen. — Die benetzenden Oele umhüllen die sulfidischen Erzteilchen. Indem nun daran die Gasbläschen haften, werden sie an die Oberfläche getragen. Dazu eignen sich gewisse Kreosote, Kiefern- und Hartholzleere, Rohöl usw. Eine sehr sorgsame Mischung derselben mit dem Erz ist notwendig.

Säurezuschlag ist stets nötig bei Verarbeitung von altem Haldenmaterial. Dadurch werden die sulfidischen Flächen der Erzteilchen gereinigt. Die Säure soll die Gangart benetzen und dazu beitragen, daß die Gangart zu Boden sinkt. Die feinen Gangartteilchen sollen dadurch ausgeflockt werden. Jedoch ist die Säure immer sehr lästig, besonders durch Gipsbildung bei Kalkgegenwart.

Die Agitation der Trübe kann je nach Wahl der Maschine mechanisch, pneumatisch oder hydraulisch sein. — Erwärmt man die Trübe, so erhält man meist reinere Konzentrate. Aber wegen der Kosten entschließt man sich schwer dazu.

Zur Erzielung guter Schwimmresultate muß ein gewisser Prozentsatz Schlämme mit den Sanden ver-

mischt sein. Klare Kornklassen schwimmen schlecht. Gleichfalls schwimmen reine Schlämme schlechter als gemischte Kornklassen. — Edelmetalle müssen viel feiner gemahlen werden als die Erze der unedlen Metalle.

Weitere Zusätze zur Trübe: In Australien braucht man bis zu 250 g pro Tonne Kupfersulfat oder 0,1 prozentiges Natriumkarbonat, um reine Bleikonzentrate zu erhalten. Oder bis zu 1 Proz. Natriumsulfid für Kupfererze. R. E. Lg.

Nathanson, **Neue Ergebnisse über die Rolle der Schutzkolloide bei der Naßaufbereitung.** (Metall u. Erz 17, 273, 1920.)

Schon Vageler betrachtete die „Oele“ als Schutzkolloide. Durch richtige Wahl von Schutzkolloiden kann man Mineraltrennungen vornehmen, die bisher unmöglich waren. Fein gepulverter Bleiglanz reißt beim Schlemmen mit Wasser die viel leichtere Zinkblende mit nieder. Bei geeigneten Zusätzen bleibt dagegen die Zinkblende in Schwebe. Ueberhaupt läßt sich das Haften von Erzen am Oel durch Schutzkolloide in mannigfacher Weise beeinflussen.

R. E. Lg.

Pearce, J. A., **Flotation verglichen mit der Zyanidbehandlung.** (Metall. Eng. Chem. 14, 706, 1916.)

Die Notwendigkeit, für jedes Erz das geeignete Flotationsöl erst feststellen zu müssen, veranlaßt Verfasser die gold- und silberhaltigen pyritischen Erze noch mit Zyanid zu behandeln. R. E. Lg.

Schranz, H., **Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis der Schwimmvermögen.** (Metall u. Erz 11, 462, 1914.)

Zusatz von H_2SO_4 verändert nicht das Schwimmen von Zinkblende. Dasjenige von Bleiglanz wird dagegen stark herabgesetzt. Verunreinigungen aller Art auf den Mineraloberflächen ändern es stark. Aus der Art des Bruchs (muschelige oder glänzende Oberfläche) kann durchaus nicht auf das Schwimmvermögen geschlossen werden. Dazu berechneten nur Randwinkelmessungen. R. E. Lg.

Thiel, A., **Ueber die vermeintliche Allotropie des Bleis.** (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 1052, 1920; Pharmaz. Zentralh. 61, 425, 1920.)

Die von H. Heller (Koll.-Zeitschr. 18, 282, 1916) beobachtete Dispersitätsveränderung des Bleis (Zupulverzerfallen unter angesäuerten Bleisalzlösungen) ist dadurch zu erklären, daß aus dem kompakten Blei vornehmlich das Eutektikum herausgelöst wird. Die Kristalliten bleiben isoliert zurück. R. E. Lg.

Tippett, J. M., **Oelflotation in Zyanidlösungen.** (Metall. Engin. Chem. 17, 498, 1917.)

Vereinigung beider Verfahren bei Gold- und Silbererzen. Behandlung der zerkleinerten Erze in einer pneumatischen Flotationszelle mit KCN, etwas NaOH und Oel. R. E. Lg.

c) **Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.**

Euston, E., **Porzellanartiges Bleiweiß.** (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 974, 1920.)

Bei dieser zusammenhängenden Masse handelt es sich nicht um eine definierte Verbindung $2PbCO_3, Pb(OH)_2$, sondern um eine zementierende Wirkung von kolloidem basischem Bleiazetat auf $PbCO_3$. R. E. Lg.

Platzmann, C., **Ueber porösen Zement.** (Zement 9, 589, 1920.)

Nachprüfung eines amerikanischen Verfahrens: Zusatz von 0,1 oder mehr Proz. metallisches

Aluminium zum Portlandzement. Unter dem Einfluß des Kalks des Zements tritt mit dem Anmachwasser Wasserstoffentwicklung ein. Tatsächlich wird der Zement porös und erreicht bis 130 Proz. Volumvergrößerung. Das Aluminium muß möglichst fein gepulvert sein. Der in der Aluminiumbronze-Industrie übliche Stearinzusatz ist nicht störend. Auch andere Gas-Entwickler können verwendet werden. Immer leidet die Festigkeit etwas. R. E. Lg.

d) Photographie.

Anonym, **Entstehung und Vermeidung von Blasen in Gelatineschichten.** (Photogr. Rundschau 57, 197, 1920.)

CO₂-Entwicklung innerhalb der Gallerte, wenn man nach der alkalischen Entwicklung ohne genügenden Abspülen das Bild ins saure Fixierbad bringt. „In normalem Zustand sind die Poren der Gelatine offen, und das Gas entweicht. Aber bei Gegenwart von Alkali ist die Gelatine weich, damit die Poren kleiner geworden. Das Gas kann nun nicht entweichen.“ — In anderen Fällen soll die Luft der Blasen aus dem Luftgehalt des Waschwassers stammen. (Bedenken hiergegen vgl. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 23, 200, 1918.) R. E. Lg.

Deschiens, M., **Die Wiedernutzbarmachung alter Films und die Wiedergewinnung ihrer Bestandteile.** (Rev. d. Prod. Chim. 23, 591, 1920.)

Einfaches Quellen und Lösen der Gelatineschicht genügt nicht, weil sie meist noch mit einer dünnen Zaponlackschicht bedeckt ist. Entweder löst man erst letztere, oder man zerkleinert die Films und läßt die Gelatineschicht durch Pepsin verdauen. Die ebenfalls vorgeschlagenen verdünnten Natriumhypochlorit- oder heißen Sodalösungen greifen die Filmsubstanz selber etwas an. R. E. Lg.

Donisthorpe, F. W., **Photographische Farbstoffdruckbilder.** (Phot. Korresp. 57, 256, 1920.)

Gerbung eines Gelatinenegativs an den belichteten Stellen mittelst eines Bichromats. Die ungegerbten Stellen läßt man einen organischen Farbstoff aufsaugen. Bei Anpressung eines gelatinieren Papiers geht dieser teilweise auf letzteres über. R. E. Lg.

Fishenden, R. B., **Ueber Rasterheliogravüre.** (Phot. Korresp. 57, 219, 1920.)

Ammoniumbichromat sensibilisiert das Pergamentpapier zwar stärker als das Kaliumsalz, führt jedoch rascher zu einem spontanen Unlöslichwerden der Gelatine. Die von der Gelatine aufgenommene Menge des Bades schwankt sehr nach der Temperatur und der Dauer der Einwirkung. Ein zu starkes Bad weicht die Gelatine auf und kann Kräuselung verursachen. — Beim Aetzen mit Eisenchlorid spielt dessen Durchdiffundieren durch die Gelatineschicht eine große Rolle. Die Aetzgeschwindigkeit nimmt ziemlich gleichmäßig mit der Temperatur zu, die Durchdringungsgeschwindigkeit dagegen viel schneller. Benutzung des gleichen Bades bei verschiedenen Temperaturen ist praktischer als Verwendung verschiedener konzentrierter Bäder. Es besteht ein noch ungeklärter Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Durchdringungsgeschwindigkeit des Eisenchloridbades. R. E. Lg.

Homolka, B., **Ueber die Lichtempfindlichkeit des Kollodiums.** (Phot. Korresp. 57, 239, 1920.)

Es spaltet sich bei der Belichtung, wie schon Gladstone 1852 nachwies, salpetrige Säure ab.

Diese kann durch die Rotfärbung mit 9-Aminophenanthren nachgewiesen werden. [Nach Ansicht des Ref. könnte sich dann auch die Permeabilität der Kollodiummembran ändern, und dies könnte vielleicht zu Aetzzwecken usw. verwendet werden.] R. E. Lg.

Lüppo-Cramer, **Ueber die Abweichungen von der Reziprozitätsregel.** (Phot. Korresp. 57, 168, 1920.)

Bestätigung der Angabe von J. Raphaels: Eine lange schwache Belichtung äußert sich mehr in der Oberfläche der Bromsilbergelatineschicht; eine entsprechend kürzere Belichtung mit starkem Licht äußert sich mehr auch in der Tiefe. R. E. Lg.

Lüppo-Cramer, **Neol, eine neue Entwicklungssubstanz.** (Phot. Korresp. 57, 270, 1920.)

Die angebliche Eigenschaft des Neols, die Gelatine zu gerben und dadurch ausgleichend bei Ueberbelichtungen zu wirken, konnte nicht bestätigt werden. R. E. Lg.

Lüppo-Cramer, **Lichthof-Schutzschichten.** (Phot. Rundsch. 57, 326, 1920.)

Der Unterguß einer Emulsion von rotem Quecksilberjodid in Gelatine ist unbrauchbar, weil sich dieses Jodid (auch Bleijodid) trotz seiner geringen Löslichkeit rasch mit dem AgBr umsetzt. Eine auf einer Emulsion von kolloidem Ferrozinkkupfer gegossene Bromsilberemulsion hat eine stark verminderte Empfindlichkeit und entwickelt sowohl in alkalischen Entwicklern wie auch in Ferrooxalat stark schleirig. Am besten bewährt sich eine Zwischenschicht von kolloidem Mangansuperoxyd in Gelatine. Oakley badete (1896) eine Gelatineschicht in Permanganat. Lumière (D. R. P. 206338) verwendete eine Emulsion von MnO₂ in Gelatine. Auch Lüppo-Cramer wendet jetzt die (Koll.-Zeitschr. 19, 241, 1916) beschriebene ähnliche Emulsion in der Praxis an. R. E. Lg.

Renger-Patzsch, R., **Ueber Herstellungsmethoden von mikroskopisch feinen Lineaturen und Rastern auf Glas.** (Phot. Industrie 1920, 310.)

Im Anschluß an die Uebersetzung eines Artikels von J. Rheinberg erörtert Verfasser die Möglichkeiten, wie man schichtlose Silberbilder auf Glas herstellen könnte. Denn Rheinberg spricht nur von Schichtlosigkeit, ohne Details anzugeben. — Vielleicht Silberspiegel auf Glas, die jodiert und dann unter einem Raster belichtet werden. An den belichteten Stellen zerstäubt das AgJ und kann abgerieben werden. — Bindemittelfreies AgBr ist nicht brauchbar, da es bei der Entwicklung verschleiert. Verfasser meint, vielleicht ließe sich durch Zusatz von Glycerin oder Kolloiden zum Entwickler die Reduktion der unbelichteten Stellen aufhalten. R. E. Lg.

Svedberg, Th., **Ueber die Größe und Empfindlichkeit der Körner in photographischen Emulsionen.** (Zeitschr. wiss. Phot. 20, 36, 1920.)

Von einer Platte des Handels wurde etwas Bromsilberemulsion abgelöst, mit viel Gelatine verdünnt und sehr dünn auf Glasplatten vergossen. Der Erfahrungssatz, daß die Lichtempfindlichkeit mit der Korngröße steigt, wurde bestätigt. Gleichzeitig nimmt auch die Empfindlichkeit gegen die verschleiende Wirkung des H₂O₂ zu. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Arnold, E., u. L. Heinemann, **Lederersatz.** (Chem.-Techn. Wochenschr. 4, 370, 1920.)

Ein Teil des sonst allein üblichen tierischen Leims wird (nach D. R. P. 328758) durch Teer ersetzt.

Das Gemisch soll sich restlos vergerben lassen und besonders geschmeidig sein. R. E. Lg.

Thomas, A. W., **Die Bestimmung der Schwefelsäure in Leder.** (Journ. Americ. Leather Chemists Assoc. 504, 1920.)

Man hat bisher zu wenig darauf geachtet, daß es sich um Adsorptionen handelt. — Bei dieser Methode wird das Sulfat aus der Adsorption durch Phosphat verdrängt. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Repont, R., **Wirkungen des Lichtes auf nicht vulkanisierten Kautschuk.** (Le Caoutchouc 17, 10138, 1920.)

Bestätigung der bekannten Erscheinung, daß Paragummi (hier mit 60 Proz. Füllstoff) nach zwölfstündiger Sonnenbestrahlung seine Klebrigkeit infolge Oxydation der Oberfläche vollständig verliert. Behandlung mit Gazolin brachte die Klebrigkeit nicht wieder zurück. Da im abgeschwächten Maß auch zerstreutes Tageslicht so wirkt, wird die Verwendung von roten Fenstern in Kautschukfabriken empfohlen. R. E. Lg.

Sterson, van, **Porösität des vulkanisierten Gummi.** (Le Caoutchouc 17, 10148, 1920.)

Es ist zu unterscheiden: 1. die Oberflächenporösität, welche entsteht durch Kondensation von Dampf an der Oberfläche, und 2. die Innenporösität, welche man erzielen kann, wenn man unvulkanisiert und dann bis zur Vollendung der Vulkanisation den Dampf schnell entweichen läßt. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebmittel.

Borntraeger, **Die Bereitung von gereinigtem arabischen Gummi.** (Pharmaz. Zentralhalle 61, 440, 1920.)

10 kg Gummi werden in zugebundenem Tuch in 30 Liter Wasser gehängt. Das Gelöste wird mit 50 Liter Alkohol mit etwas HCl-Zusatz gefällt. Ausbeute etwa 88 Proz. R. E. Lg.

Hopp, G., **Bestimmung der Dehnbarkeit des Leimes.** (Journ. of Ind. a. Eng. Chem. 12, 356, 1920.)

In einer Zerreißmaschine werden Leimstangen auf ihre Dehnbarkeit untersucht. Die Abhängigkeit der Dehnbarkeit von der Zähigkeit, dem Alter und der thermischen Vorgeschichte soll in einem angekündigten Aufsatz behandelt werden. F. Sekera.

Lach, B., **Die Oelreinigung.** (Seifensieder-Ztg. 47, 574, 1920.)

Bleicherde wirkt nur durch Adsorption, nicht etwa (auch) durch den auf ihr festgehaltenen S_2 . Denn nach scharfem Glühen von kieselsaurer Magnesia und Erkaltenlassen im CO_2 -Strom entfärbt sie auch stark. Nach dem Abpressen des Oels ist sie sehr dunkel gefärbt und gibt beim Ausziehen ein ganz dunkles Fett. R. E. Lg.

Malcolmson, J. D., **Eine kolloidchemische Methode zur Vermehrung des Volumens von dem zu Klebzwecken bestimmten Wasserglas.** (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 174, 1920.)

Das Klebevermögen des Wasserglases steigt mit seiner Viskosität. Wasserglas besteht aus einer kolloiden Lösung von SiO_2 in Na_2SiO_3 . Durch Zugabe von Elektrolyten kann das SiO_2 -Sol darin zum Gelatinieren gebracht werden. Rührt man aber während des Zusatzes einer bis zu $\frac{2}{3}$ gesättigten NaCl-Lösung die Mischung sehr kräftig, so kann das Gelatinieren

verhindert oder das in Gel umgewandelte wieder peptisiert werden. Auf diese Weise kann man das Wasserglas mit $\frac{1}{4}$ des Volumens Salzlösung strecken, ohne daß Viskosität und Klebstoff zurückgeht. R. E. Lg.

Sheppard, S. E., S. S. Sweet u. J. W. Scott jr., **Die Gallertfestigkeit von Gelatinen und Leimen.** (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 12, 1007, 1920.)

Die Gallertfestigkeit der Gelatinen ist wichtig für photographische Verwendungszwecke, insbesondere wo mit Gelatine überzogene, feuchte Papier- oder Filmbahnen gedehnt und gebogen werden. Anstelle des Fingerdrucks bis zum Einbrechen der Galleroberfläche und der diesem nachgebildeten mechanischen Methoden wird zur Prüfung der Gallertfestigkeit die Messung der Torsionsfestigkeit bis zum Bruche eines genau dimensionierten Zylinders aus Gelatine- oder Leimgallerte empfohlen. Es wird dafür ein sehr eleganter Apparat angegeben, der sowohl den Torsionswinkel als auch die Bruchbelastung abzulesen gestattet. Die Ergebnisse werden ausgedrückt durch: Gallertfestigkeit $S = \text{Bruchbelastung} \times \text{Torsionswinkel} / \text{Querschnitt des Zylinders}$.

Eine dreistündige Erstarrung der Leimlösung zur Gallerte bei 0 Grad gibt schon das Maximum der Festigkeit. Bis zu einer Temperatur von 10 Grad ist die Festigkeit unabhängig von der Temperatur, darüber nimmt sie dann rasch ab. Es bestehen keine einfachen Beziehungen zwischen der Konzentration der Gallerten und deren Festigkeit. Auch gehören die Handelsgelatinen und Leime verschiedenen Typen an. Die Kurven, welche die Beziehung der Festigkeit zur Konzentration angeben, schneiden sich oft bei den verschiedenen Typen. Doch ist es zulässig, aus der Gallertfestigkeit einer passend gewählten, an sich willkürlichen Konzentration auf die Qualität zu schließen. Es bestehen auch keine Beziehungen zwischen der Gallertfestigkeit und der Reißfestigkeit in trockenem Zustande, also auch nicht zwischen der Gallertfestigkeit und der Leimkraft (der Fähigkeit, zwei Stücke eines Materials haltbar zu verbinden). Die Leimkraft wird hier gemessen durch den Berstdruck eines mit der Leimlösung getränkten, getrockneten Fließpapiers. Wenn man die Gelatine oder den Leim durch Kochen hydrolysiert, so nimmt die Gallertfestigkeit langsamer ab als die Leimkraft.

(Aus den wenigen mitgeteilten Ergebnissen ergibt sich übrigens, daß die deutschen Emulsionsgelatinen den amerikanischen im allgemeinen überlegen sind. Die Methode ist elegant, aber doch reichlich kompliziert. Die in Deutschland für photographische Gelatinen übliche Gallertfestigkeitsprüfung nach Dawidowsky zeichnet sich durch große Einfachheit bei recht befriedigender Genauigkeit aus. Bei ihr bestimmt man die Eintauchtiefe eines Gewichtes von nahe halbkugelförmiger Bodenfläche in die Gallerte, welche durch ein Gefäß von bestimmter Form und Größe in ihren Dimensionen konstant ist.) K. Kieser.

Smith, C. R., **Bestimmung des Gelatinierungsvermögens von Gelatine und Leim mit dem Polariscope.** (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 878, 1920.)

Vom Verfasser ist früher schon gezeigt worden, daß Gelatinen von besonders hohem Gelatinierungsvermögen auch sehr hohe Werte der Birotation im Temperaturintervall 35/15 Grad geben. Bei sogenannten weichen Gelatinen sinken die Werte für die Birotation auch genau parallel der Abnahme des Gelatinierungsvermögens. Die Birotation ist der Ausdruck des Verlaufs der bimolekularen Reaktion

zwischen einer über 35 Grad beständigen Solform und einer unter 15 Grad beständigen Gelform der reinen Gelatine. β -Gelatine (Gelatose) zeigt keine Birotation. Hier wird nun an zahlreichen Sorten von Gelatinen und Leimen der parallele Verlauf der Birotation, der Viskosität nahe der Gallertierung und auch der Gallertfestigkeit selbst gezeigt.

Während die Linksdrehung dreiprozentiger Gelatinelösungen im 20 cm-Rohr bei 35 Grad für alle Sorten fast gleich ist und nahe 20 Grad Ventzke (19,8 bis 21,4 Grad) beträgt, steigt sie für 15 Grad auf 30,2 bis 46,2 Grad Ventzke! Sehr gut parallel mit diesem Ansteigen der Birotation steigen auch die Werte für die Viskosität. Diese werden so ermittelt, daß man die Konzentration der Lösung bestimmt, welche eine Luftblase von 4 bis 5 mm im senkrechten Polarimeterrohr mit einer Geschwindigkeit von 4 cm/Sekunde aufsteigen läßt. Die schlechteste Gelatinesorte verlangt dazu eine Konzentration der Lösung von 2,1 Proz., die beste dagegen von nur 0,55 Proz. Die Messung erfolgt bei 15 Grad. Auch die Gallertfestigkeit, welche an der Einsenkung, die eine über eine Oeffnung gelegte dicke Gallerthaut unter einem meßbaren Unterdruck erfährt, gemessen wird, nimmt streng parallel der Birotation zu.

[Für die praktische Beurteilung von Gelatinen braucht aber die Birotation wohl kaum herangezogen zu werden, denn gerade die Messung der Viskosität, des Gallertierungspunktes, oder der Gallertfestigkeit gibt jede einzeln für sich und auf einfachere Weise ein klares Bild über die Qualität, oder den Gehalt an reiner Gelatine (Glutin). Ref.] K. Kieser.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Bamberger, M., u. J. Nußbaum, **Wasserstoffsperoxyd als Lösungsmittel.** (S. B. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl. II b 128, 161, 1919.)

Fast wasserfreies H_2O_2 läßt Stärke, Zellulose und deren Abbauprodukte stark quellen und bringt sie zur Lösung. In Wolle bemerkt man zunächst keine Veränderung. Nachdem man das H_2O_2 mit Wasser ausgewaschen hat, sind die Fasern fast so elastisch wie Kautschuk. Nach dem Trocknen verliert sich diese auffallende Eigenschaft vollständig.

R. E. Lg.

Blücher, H., **Plastische Massen.** (Chem.-Ztg. 44, 905, 1920.)

Eine allgemeine Uebersicht; u. a. über Papiermaché. Neuerdings stellt man dasselbe vielfach her durch zahlreiche, fest übereinander gewickelte Papierlagen, die zusammengeklebt werden. Beim Vulkanfaser geht man jetzt direkt von der Zellulose oder auch vom Holzschliff aus. Die früher monatelange Behandlung mit Chlorzinklauge hat man jetzt erheblich abkürzen können. Steinholz (Xylolith) besteht aus Sägespänen, die mit $MgCl_2$ bei sehr hohem Druck verformt werden. Für Zelluloid ist Kampher immer noch unentbehrlich. Cellophan wird aus Viskose (Zelluloseexanthogenat) hergestellt. Durch Ammonsalzlösungen scheidet sich daraus reine Zellulose aus. Cellophan ist also keine Zelluloseverbindung mehr.

R. E. Lg.

Courtauld, W. H. Glover u. L. P. Wilson, **Verfahren zur Darstellung von Zelluloseexanthogenat.** (Kunststoffe 10, 213, 1920.)

Durch Oxydation kann der Ausreifeprozess wesentlich beschleunigt werden. Die Oxyde oder Hydroxyde

des Fe, Ni, Co, Ce, Va können dabei als Katalysatoren wirken. Dieses Verfahren, welches die Verwendung von bisher unbrauchbaren Zellulosearten zur Viskosefabrikation gestattet, ist durch D. R. P. 323784 und 323785 geschützt.

R. E. Lg.

De Chardonnet, **Vermehrung der Elastizität von Kollodiumhäuten (Films).** (Le Procédé 1919, 156.)

Durch Zusatz von Anilin zum Pyroxylin (1:3000) wird die Elastizität des daraus erzeugten Kollodiums erhöht.

F. Sekera.

Esselen jr., G. J., **Einige Ausblicke auf die Chemie des Zellulose-Azetats vom kolloid-chemischen Gesichtspunkt.** (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 801, 1920.)

Fügt man Aethyl- oder Methylalkohol zu einer Chloroformlösung von Zellulose-Azetat, so ist es wahrscheinlich, daß der Alkohol von dem kolloiden Zellulose-Azetat adsorbiert wird. Dabei werden sich die Hydroxylgruppen nach der Zellulose hin richten. Die erhöhte Löslichkeit ist wohl auf Zweierlei zurückzuführen: 1. Quellung und vielleicht Dispersitätserhöhung. 2. Wahrscheinlich wird das Chloroform stärker angezogen von dem einfachen Kohlenwasserstoffradikal des Alkohols als von dem komplizierteren Zellulose-Azetat.

R. E. Lg.

Reko, V. A., **Neuere plastische Massen, ihr Ersatz und ihre Verwendbarkeit.** (Kunststoffe 10, 110, 1920.)

„Balenit“ (für Grammophonplatten usw.) aus Schellack, gebrannter Magnesia, Schwefel, Kautschuk. Durch Brennen wird die Masse immer härter und weniger elastisch. — „Tektorium“ (für Oberlichtfenster): Drahtgitter wird wiederholt in Leinöl getaucht und dazwischen trocken gelassen. — „Heveonid“ (Zelluloid-Ersatz) aus Gummi elasticum, Schwefel, Kampher. — Faktis und Oxylin bewahren sich wohl als elastische Isolatoren, nicht aber bezüglich der Plastizität. — Künstlicher Meerschaum aus 6 Teilen gebr. Magnesia, 1 Teil ZnO , etwas Kasein-Ammoniak. — „Laktit“ (Ersatz für Horn, Zelluloid): Kasein, Borsäure, Bleizucker, Essigsäure. — Zelluloid-ähnliche Masse nach Patenten von Stocker und Lehmann aus Agarlösung mit Wachsen oder Oelen und Stärke oder Kasein.

R. E. Lg.

Skerrett, R. G., **Kolloide flüssige Kohle.** (Scientific American 1920.)

Durch Zusatz von kolloider Kohle zu Heizölen wird ein hochwertiges Heizmaterial erzielt, das je nach seinem Gehalt an kolloider Kohle für verschiedene Heizzwecke Verwendung finden kann. Der bisher als minderwertig bewertete Kohlenstaub findet in dem vorliegenden Patent eine nutzbare Anwendung. Die Schwierigkeit, die Kohle in den Heizölen zu emulgieren, wird durch die Anwendung eines nicht näher bezeichneten Schutzkolloides beseitigt. Die Zusammensetzung des neuen Brennstoffes ist 49 Proz. Kohle in 50 Proz. Heizöl und 1 Proz. Schutzkolloid. Der Kohlenstoffgehalt soll noch gesteigert werden können, so daß die an und für sich sehr viskose Flüssigkeit die Konsistenz einer Paste erhält. Diese „flüssige Kohle“ ist leichter als Wasser und kann so durch eine Wasserdücke gegen Feuergefahr geschützt werden.

F. Sekera.

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

Anonym, **Neues Verfahren zur Herstellung einer schwarzen Lackierung.** (Farben-Ztg. 25, 2086, 1920.)

In Wasser emulgiertes Asphaltöl befindet sich in einem negativ geladenen Eisenbehälter. Auf den hineingelegten Gegenständen setzt sich eine glänzende Lackschicht ab. R. E. Lg.

Anonym, **Neue Glyzerin-Ersatzmittel.** (Seife 6, 66, 1920.)

Nach D. R. P. 311374 von Flörsheim kann dazu Magnesiumbutyrat, nach D. R. P. 313059 von O. Rössler können dazu die wasserlöslichen Estersalze der Phthalsäure verwendet werden. R. E. Lg.

Berzell, C., **Verfahren zur Herstellung gestreckter Schmierseifen.** (Seife 5, 415, 1920.)

Die nach bekannten Verfahren einer Natronseife einverleibten Metallhydroxyde verlieren beim Eintrocknen ihre kolloide Beschaffenheit. Außerdem wirkt die Seife nur in konzentrierter Form als Schutzkolloid. Bei Wasserglaszusatz zur Schmierseife wirkt nur dessen Aetzalkaligehalt als Waschmittel. Anders ist es bei dem nach D. R. P. 318625 gemachten Zusatz von kolloiden Erdalkalisilikaten zu Schmierseife. Diesen Silikaten kommt selbst eine beträchtliche Waschwirkung zu. Auch bei starker Verdünnung hält sich die Mischung. R. E. Lg.

Böhm, E., **Verfahren und Vorrichtung zum Spalten von Oelen und Fetten.** (Seife 6, 65, 1920.)

Emulsionen von Fetten oder Oelen in Wasser werden auf über 200 Grad erhitzt. R. E. Lg.

Dean, E. W., u. D. D. Stark, **Eine bequeme Methode zur Bestimmung von Wasser in Petroleum und anderen organischen Emulsionen.** (Journ. Ind. a. Engin. Chem. 12, 486, 1920.)

Beschreibung einer neuen Apparatur, um dieses durch Destillation zu erreichen. R. E. Lg.

Edwards, W. F., **Seifen und Oele zum Befeuchten von Seidengeweben.** (Canadian Textile Journ. 37, 331, 1920.)

Wasser und Oel müssen gleichzeitig angewandt werden. Deshalb die Wahl der Emulsionsform. Seife vermittelt die Emulgierung. Verwendbar sind nur Seifen mit einwertigen Kationen, welche Emulsionen mit Oel als disperse Phase geben, während zwei- und dreiwertige das Oel zum Dispersionsmittel machen würden. Am besten hat sich bewährt eine Emulsion von Klauenöl in einer Soda-Olivenöl-Seife. Eine Anzahl billigerer Ersatzseifen werden ranzig oder sind zu sehr gefärbt. R. E. Lg.

Fischer, M. H., u. M. O. Hooker, **Kolloidchemische Studien an Seifen. III.** (Chem. Engin. 27, 253, 1919.)

Wenn steigender Zusatz von Alkalien oder gewissen Salzen zu Kaliumoleatlösungen zuerst die Viskosität erhöht, dann wieder vermindert, so ist dies darauf zurückzuführen, daß sich die zugesetzten Stoffe zunächst als Solvate emulsionsartig in der Seife verteilen, während bei noch höherem Zusatz die Seife die disperse Phase wird. Sobald die Seife von Salz ganz entwässert wird, tritt eine vollkommene Trennung der beiden Phasen („Aussalzung“) ein. R. E. Lg.

Gardner, H. A., u. R. E. Coleman, **Oeladsorption durch Pigmente.** (Educational Bureau [Washington] Circular 85, 1920.)

Man gibt allmählich Oel zu dem zu prüfenden Pigment und stellt einerseits fest, wann die Masse nach der Verknetung gerade noch ihre Form behält und an eine untergelegte Glasplatte nichts abgibt, und andererseits, wann durch weitere Oelzugabe gerade ein Zerfließen beginnt. Die mittlere Zahl dient zur Charakterisierung des Pigments bei seiner Ver-

arbeitung zu Oelfarben usw. Sie ist natürlich in hohem Grade abhängig von seinem Dispersitätsgrad. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., **Abhängigkeit des Farbtönen von der Menge des Bindemittels.** (Farben-Ztg. 21, 1225, 1916.)

Zinkoxyd oder andere Pigmente verdunkeln sich bekanntlich beim Anreiben mit Wasser, Glyzerin, Leinöl usw. Bei Ueberschreitung einer gewissen Menge des Bindemittels nimmt die Verdunklung wieder ab. Beim Maximum der Verdunklung behalten die zwischen den Fingern geformten Massen gerade ihre Form. Sobald die Masse schmierig wird, ist die Verdunklung wieder aufgehoben. [Vgl. Gardner.] R. E. Lg.

Hacker, W., **Wagenfette u. Wagenschmier.** (Chem.-techn. Wochenschr. 4, 305, 1920.)

Zusammenstellung der wichtigsten Rezepte. Wegen des hohen Preises ein Versuch, von den talgreichen loszukommen. R. E. Lg.

Holde, D., **Ueber das schlechte Schäumen abgenutzter Reste von Seifenstücken.** (Seife 5, 414, 1920.)

Durch Abgabe von ölsaurem Natron an das Wasser und Aufnahme von Kalk aus letzterem. R. E. Lg.

Marcus, R., **Ueberführung von Oelen, Harzen, Wachsen, Balsamen, Extrakten in trockne Pulver.** (Chem.-techn. Wochenschr. 4, 327, 1920.)

Dieselben werden mit einer zehnprozentigen SiO₂-Gallerte gemischt und dann eintrocknen gelassen. So entstehen trockne Pulver mit einem hohen Gehalt an Teer, Oel, Protargol usw. (D. R. P. 323908). R. E. Lg.

Pollmann, W., **Kolloides Harz.** (Chem.-Ztg. 44, 976, 1920.)

Dasselbe ist unmittelbar aus dem Rohharz nach dem mechanischen (Mahl-)Verfahren von Plauson hergestellt, ohne daß etwas von den wertvollen Bestandteilen, namentlich den terpeninhaltigen, verloren geht. Es ist ein alkalihaltiges Sol in Wasser, von sirup- bzw. wasserglasartiger Konsistenz. Bestimmt ist es für die Seifen-, Schuhcreme-, Bohnerwachs-fabrikation. In der Papierindustrie kommt es wegen seiner dunklen Färbung zunächst nur für Packpapiere in Betracht. R. E. Lg.

Pomeranz, H., **Ueber Emulsionen.** (Seifen-sieder-Ztg. 47, 401, 1920.)

Da in jedem Textilveredelungsbetrieb Olein, Lauge und Mineralöle vorhanden sind, sollte der Appreteur seine Softenings und der Spinner sein Spinnöl sich selbst zusammenstellen, um das wilde Treiben der kleinen chemischen Fabriken einzudämmen. Spinnöle können sehr gut aus Mineralölen hergestellt werden, wenn sie nur haltbare Emulsionen geben. R. E. Lg.

Rector, Th. M., **Lipolytische Emulsionen in Olivenöl.** (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 156, 1920.)

Solche werden in dem chemisch nicht vorbehandelten, filtrierten Oel nachgewiesen. In der wässrigen Phase der als „foots“ bezeichneten Wasser-in-Oel-Emulsionen befindet sich ein lipolytisches Antiferment. R. E. Lg.

Sherrick, J. L., **Oelfeld-Emulsionen.** (Journ. Ind. a. Engin. Chem. 12, 133, 1920.)

Die in den Oelfeldern von Goose Creek (Texas) vorkommenden Emulsionen bestehen aus wässriger Salzlösung als disperse Phase und asphalthaltigem Oel als Dispersionsmittel. Unter dem Einfluß des elektrischen Stroms wandern die Wasserteilchen zur

Anode; sie sind also negativ geladen. Von ihnen adsorbiert werdende Kationen bewirken Entladung und Zusammentritt der Wasserteilchen. Ferriion wird in solchem Maße adsorbiert, daß es den Wasserteilchen positive Ladung erteilt. Die Herabsetzung der Stabilität der Emulsion bei Aetherzusatz ist wahrscheinlich auf dessen Lösewirkung auf den Asphalt zurückzuführen. [Vgl. auch C. Richardson, Koll.-Zeitschr. 19, 202, 1916.] R. E. Lg.

Schlick, W., Vom Körnigwerden farbloser Streich- und Spritzlacke beim Auftrocknen. (Farben-Ztg. 25, 1258, 1411, 1920.)

Als Mittel dagegen: Die Lacke vor der Verarbeitung mindestens 14 Tage ruhig stehen lassen, damit sich die Verunreinigungen zu Boden setzen. R. E. Lg.

Traquair, J., Kolloides Harz bei der Papierleimung. (Paper 26, 185, 1920.)

Sorgt man durch Zugabe z. B. von Stärke-Abkömmlingen dafür, daß das aus Harzseife und Alaun sich bildende Aluminiumresinat in kolloider Lösung bleibt, so soll man mit viel weniger Harz auskommen. R. E. Lg.

Weston, F. E., Kolloider Ton in der Seifenfabrikation. (Seifensieder-Ztg. 47, 519, 1920.)

Seife, die Kolloidton enthält, erniedrigt bei 20 und 45 Grad die Oberflächenspannung um 9,1 bzw. 6,9 Proz. mehr als reine Seife. Damit nimmt die Schaumwirkung zu. R. E. Lg.

Z., A. Beobachtungen über abnorme Erscheinungen an Seifen, hergestellt unter Mitverwendung gewisser Oele oder Fette. (Seifensieder-Ztg. 47, 402, 1920.)

Leinöl ist zur Herstellung von Riegelseifen unbrauchbar. Es schwitzen beim Lagern Oeltröpfchen aus. R. E. Lg.

l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

Salkowski, E., Ueber die Benzolderivate im Glutin und den Eiweißgehalt der Gelatine. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 109, 32, 1920.)

Im Allgemeinen wird das Vorhandensein der Indol- und der Tyrosingruppe im Glutin bestritten. Verf. wies beide in gefaulter Gelatine nach. Aus der untersuchten „besten französischen Handelsgelatine (Golddruck)“ ließ sich auch ein Eiweißkörper isolieren. [Vorsicht vor der Identifizierung solcher Gelatine mit Glutin! Ref.] R. E. Lg.

Stern, E., Ueber vegetabilische Holzleime. (Chem.-techn. Wochenschr. 4, 310, 1920.)

Es handelt sich um die, schon von Cross, Bevan und Briggs (1907) beschriebene Stärkeviskose. (Vgl. auch Ost, Westhoff und Geßner, Ann. d. Chem. 1911, 382.) Der Uebergang von Alkalistärke in Xanthogenat vollzieht sich unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Zellulose. Der Reifungsprozeß ist jedoch ein anderer: Er führt nicht zu einer Koagulation. Die Stärkexanthogenate sind honiggelbe bis rötliche Kolloide von ganz schwachem Geruch, verhältnismäßig sehr temperaturbeständig und ausgezeichnet durch hohe Bindefestigkeit für Holz. Auch Mischungen von Stärke- und Zellulose-xanthogenaten werden verwendet. R. E. Lg.

Windisch, W., W. Henneberg u. W. Dietrich, Ueber die Einwirkung oberflächenaktiver Nonylsäure und einiger oberflächenaktiver, höherer

Homologen der Alkoholreihe (Amylalkohol und Oktylalkohol) auf die Hefezelle und die Gärung. (Biochem. Zeitschr. 107, 172, 1920.)

Die beobachtete Hemmung kann anscheinend nicht auf chemische Eigenschaften zurückgeführt werden, sondern auf die Oberflächenaktivität.

R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Berge, H. vom, Zahncreme und Zahnpasten. (Chem.-techn. Wochenschr. 4, 352, 1920.)

Notwendigkeit, zum Glycerin als Bindemittel zurückzukehren. Paraffin oder fette Oele kommen wegen des Eigengeschmacks nicht in Betracht. Quillajarinde darf 3 Proz. nicht überschreiten, da einzelne Personen empfindlich gegen Saponin sind. Perborat oder Perhydrol halten sich nicht in Zahncremes. R. E. Lg.

Campbell, C. H., Gelee. (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 558, 1920.)

Der beste Gehalt an Pektin ist 1,25 Proz. Bei höherem Gehalt wird das Gelee zu steif. Säure (als H_2SO_4 berechnet) Minimum 0,27 Proz., Maximum 0,5 Proz., am besten 0,3 Proz. Mit steigendem Zuckergehalt wird das Gelee geschmeidiger. R. E. Lg.

Chodat, R., Dialyse der Pflanzen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 1919, 137.)

In Tinkturen aus getrockneten Pflanzen lassen sich keine Oxydasen mehr nachweisen, wohl aber in Dialysaten. Anscheinend schützt die Entfernung der Kolloide (Albumin, Gummi) die Oxydasen gegen Oxydation. R. E. Lg.

Chorower, Ch., Verschiedenes Verhalten der Kaseinarten (Kuh- und Ziegenkasein) in bezug auf Viskositätsbildung. (Chem.-Ztg. 44, 605, 1920.)

Die Haltbarkeit kondensierter Milch wird in hohem Grade beeinflusst von der Viskosität des Kaseins. Mit Ziegenkasein erhält man sehr viel weniger viskose Lösungen als mit Kuhkasein. Beide stehen wohl zwischen den Suspensoiden und Emulsoiden. Das Ziegenkasein wird wohl mehr zu den Suspensoiden neigen. R. E. Lg.

Frei, W., Von welchen Faktoren ist die Wirkung unserer Desinfektionsmittel abhängig? (Schweiz. Arch. f. Tierheilk. 1914, Heft 7—9.)

U. a. muß das Mittel gelöst, mindestens kolloid gelöst sein, um an die Mikroorganismen herantreten zu können. Der Dispersitätsgrad der kolloiden Lösungen ist von großer Bedeutung. Zusatz von manchen Salzen zu Kresolseifenlösungen bedingt einen Zusammentritt der Tröpfchen. Dadurch wird die Wirksamkeit herabgesetzt. R. E. Lg.

Großfeld, J., Versuche zur Lockerung von Brot und Backwaren. (Chem.-Ztg. 44, 889, 1920.)

Der Teig wird mit freiwillig geronnener Milch, Molke, Buttermilch oder einem sonstigen sauren Milchprodukt angerührt und dann auf 1 Liter des Milchproduktes 7 g $NaHCO_3$ und 7 g $CaCO_3$ zugesetzt. R. E. Lg.

Jones, H. J., Die Konservierung von Eiern, nebst einer Bibliographie des Gegenstandes. (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 751, 1920.)

Am besten bewährte sich ein Ueberzug mit Aluminiumseife. Als Lösemittel dafür bewährte sich chemisch reines Pentan besser als Gasolin.

R. E. Lg.

Liesegang, R. E., **Das Ankleben leukoplast-ähnlicher Pflaster auf der Rückseite.** (Pharm. Zentralhalle 60, Nr. 22, 1919.)

Bei kautschukfreien Heftpflastern schlägt die Pflastermasse durch den Schirting und bedingt so ein Ankleben der Rückseite der Pflaster. Diesem Uebel begegnet der Autor durch Aufrollen mit der Schicht nach außen. F. Sekera.

Liesegang, R. E., **Die Herstellung kautschukfreier Heftpflaster.** (Pharm. Zentralhalle 60, Nr. 36, 1919.)

Als kautschukfreien Ersatz für Leukoplast wird Ca-Gelatine mit zähflüssigem Cumaronharz verwendet. Die Ca-Gelatine wirkt nicht so sehr als Klebstoff, sondern als vortreffliches Emulgierungsmittel für die wirksamen Pflastersubstanzen. Die Pflaster zeigen ein lang andauerndes Anpackungs- und Klebvermögen, schlagen aber gerne durch. (Siehe die übrigen Referate über dieses Thema.) F. Sekera.

Ropp, Eine für die Praxis ausgearbeitete Methode zur Gehaltsbestimmung der Alkaloide. (Pharmaz. Zentralh. 61, 551, 1920.)

Aufnahme der Alkaloide in Chloroform. Wegnahme des Wassers mit Gips. Vorher sind die Schutzkolloide zu beseitigen, welche zu einer bleibenden Emulgierung von Gipsbrei und Chloroform Anlaß geben könnten: Fette, Harze und die schmierigen Zersetzungsprodukte des Chlorophyllfarbstoffes. R. E. Lg.

Schlinck, J., **Emulgieren von Fetten für Nährmittel.** (Seifensieder-Ztg. 47, 625, 1920.)

Außert geringe Mengen von Cholesterin und Oxycholesterin reichen hin, um die Wasseraufnahmefähigkeit der Fette zu steigern und haltbare Emulsionen zu geben. R. E. Lg.

Vermorel u. Dantony, **Vergleich der Wirksamkeit der gewöhnlichen Bordelaiser Brühen mit den kaseinhaltigen Bordelaiser Brühen zum Schutze der Trauben.** (Chemiker-Ztg. 44, 355, 1920. Aus Compt. Rend. Paris.)

Der Zusatz von Kasein erhöht die Haftfestigkeit und damit die Wirksamkeit. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbinding, Zerkleinern, Rauchfrage.

Horne, W. D., **Knochenschwarz und Entfärbungskohlen.** (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 1015, 1920.)

Knochenkohle wurde 1812 in die Zuckerraffinerie eingeführt. Nach Chaney (Chem. News 119, 282, 1919) bestehen die für Adsorptionszwecke bestimmten Kohlenpräparate ursprünglich aus einem Kern von aktiver Kohle, auf welcher Kohlenwasserstoffe adsorbiert sind. Dadurch wird die Aktivität erheblich abgeschwächt. Durch Erhitzen auf 500 bis 600 Grad können diese störenden Kohlenwasserstoffe zerstört werden. R. E. Lg.

Meingast, R., **Die Fortschritte der elektrochemischen Industrie in den Jahren 1915—1919.** (Chem.-Ztg. 44, 873, 1920.)

Bericht über ausgezeichnete Erfolge mit der elektrischen Flugstaubreinigung nach Cottrell. In Amerika wurde diese ein wichtiges Mittel der Kaligewinnung. Dagegen gelang eine vollkommene Beseitigung des Flugstaubs der Karbid-, Ferrosilizium- und Ferrochrom-Oefen noch nicht hiermit. R. E. Lg.

Moser, L., u. Kittl, **Die chemische Analyse mit Membranfiltern.** (Chem.-Ztg. 44, 637, 1920.)

Vorläufig keine ermutigenden Resultate bei der quantitativen Analyse mit dem von Zsigmondy und Jander angegebenen Membranfilter. Schwierigkeiten beim Auswaschen der Niederschläge, weil man jedesmal höchstens 15 ccm Flüssigkeit aufgießen kann. Versuche mit kolloidem Ag zeigten, daß immer etwas in die Poren eindringt, so daß eine vollständige Entfernung schwerer wird. An ein Verbrennen des Membranfilters ist bei seinem hohen Aschegehalt und bei seinem kolloidumwollähnlichen Eigenschaften nicht zu denken. R. E. Lg.

Schiffner, C., **Ueber einige Neuerungen in der Bekämpfung des Hüttenrauches.** (Metall u. Erz 11, 257, 1914.)

Wechselstrom scheint auf die feinverteilten Teilchen nur zusammenballend zu wirken. Die gebildeten größeren Klumpen setzen sich dann infolge der Schwere ab. Gleichstrom wirkt dadurch günstiger, als die schwebenden Teilchen sich positiv oder negativ zu laden scheinen, sich zusammenballen und dann von den entgegengesetzt geladenen Elektroden angezogen und festgehalten werden. Es wurde hier versucht, feinste schwebende Wassertropfchen (Nebel) zu erzeugen, diese SO₂ absorbieren zu lassen und darauf den Cottrellprozeß anzuwenden. Es ist noch nicht gewiß, ob dies gehen wird. R. E. Lg.

Verdier, G., **Der Lignit.** (Revue de l'Ingénieur 27, 343, 1920.)

Eine Braunkohle, welche besonders reich an Bitumen ist, läßt sich schwer brikettieren. Es gelingt leichter nach teilweiser Entfernung des Bitumens. Kok allein läßt sich selbst durch Druck von 2000 kg pro qcm nicht brikettieren. Bei Zusatz von Bitumen oder bitumenreicher Braunkohle gelingt es leicht. Allgemein glaubt man, diese Bindefähigkeit des Bitumens hinge zusammen mit seinem Schmelzen bei der durch den Druck erzeugten Wärme. Das ist nicht richtig. Denn auch bei außerordentlich langsamem Zusammenpressen ist er wirksam. R. E. Lg.

Zerban, F. W., **Die Bedeutung einiger färbender Stoffe in Zuckersäften und Syrupen.** (Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 744, 1920.)

Die bisher in Louisiana verwandten Methoden genügen noch nicht, diese kolloiden Stoffe vollständig zu entfernen. Notwendigkeit eines intensiven Eingreifens der kolloidchemischen Forschung. R. E. Lg.

Zerban, F. W., u. E. C. Freeland, **Ueber die Herstellung einer aktiven Entfärbungskohle aus Kelp.** (Journ. of Ind. a. Engin. Chem. 10, 812, 1918.)

Aus Algen, namentlich aus *Macrocystis pyrifera* der Pazifischen Küste läßt sich eine Entfärbungskohle gewinnen, welche auf Zuckerprodukte noch besser wirkt als der sonst dort meist verwendete Norit. Rasches Karbonisieren der Algen in der Weise, daß zunächst die Dämpfe entweichen können. Dann zwei-stündiges Erhitzen in geschlossenen Eisengefäßen bis zur Rotglut. Kochen mit verdünnter HCl, auswaschen und trocknen.

Die Algen besitzen einen hohen N-Gehalt. Es scheint, als sei auf diesen das besonders große Entfärbungsvermögen der daraus hergestellten Kohle zurückzuführen. Bekanntlich eignen sich auch andere N-reiche Ausgangsmaterialien (Blut, die Rückstände der Ferrozyanpräparate usw.) ebenfalls besonders dazu. Jedesmal, wenn die Herstellung einer besonders ak-

tiven Kohle aus den Algen gelang, war der HCl-Extrakt durch kolloides Berlinerblau gefärbt. Die Rolle des N ist noch nicht geklärt. R. E. Lg.

p) *Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.*

Deussen, E., **Die Gramsche Bakterienfärbung, ihr Wesen und ihre Bedeutung.** (Biochem. Zeitschr. 103, 123, 1920.)

Abhängigkeit der Umwandlung von gramfesten in gramfreie Bakterien vom Dissoziationsgrad der angewandten Säuren. Hier sowohl wie auch bei der Hemmung der Hefevergärung durch Zucker bei Zugabe von Säuren und Neutralsalzen bestimmter Konzentration (nach Bial und Johannessohn) handelt es sich um physikalische und chemische Zustandsänderungen von Zellinhaltskörpern, die wahrscheinlich aus Eiweißkörpern bestehen. R. E. Lg.

Dimpker, A. M., **Die Eifurchung von *Herpobdella atomaria* Carena.** (Zoolog. Jahrb., Abt. f. Anat. 40, 245, 1917.)

Einige Schwierigkeit machte die Fixierung der Gallerte. Pikrinsäure oder Sublimat machten sie unschneidbar. Besser waren dazu die Gemische von Flemming oder Perényi. R. E. Lg.

Groebhels, F., **Der Aufbau des Ernährungssystems der nervösen Zentralorgane.** (Münch. mediz. Wochenschr. 67, 923, 1920.)

Nichtvorbehandelte Zentralorgane kommen in (mit HNO_3 angesäuerte) AgNO_3 -Lösung. Das entstehende AgCl wird durch Belichtung geschwärzt. Aus der Verteilung der AgCl -Körnchen wird das Titelproblem beantwortet. [Eine richtige Lokalisation des Chlorids ist jedoch nach Ansicht des Verf. nicht möglich. Beobachtungen bei der Fällung von NaCl durch AgNO_3 in Gallerten sprechen entschieden dagegen.] R. E. Lg.

Plahl, W., **Zum Nachweis der Oxalate in Pflanzengewebe.** (Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. 37, 130, 1920.)

Auch hierbei zeigte sich die nach Liesegang (Kolloid-Zeitschr. 17, 62, 1915) zu erwartende falsche Lokalisierung infolge Entgegendiffundierens der Oxalate, wenn die zum Fällern derselben benutzte AgNO_3 -Lösung zu schwach war. Es mußte eine 20 prozentige Lösung, angesäuert mit HNO_3 verwendet werden. R. E. Lg.

Plank, R., **Ueber den Einfluß der Gefriereschwindigkeit auf die histologischen Veränderungen tierischer Gewebe.** (Zeitschr. f. allgem. Physiol. 17, 221, 1920.)

Im Anschluß an verschiedene Berichte der Kolloid-Zeitschr. (7, 96, 10, 225) über die Deformation von Gallerten durch Eiskristalle ist diese Untersuchung von Interesse. Unter gewissen Bedingungen kann man die Sprengungen z. B. des Sarkolemmis vermeiden und so tierische Gewebe für eine spätere histologische Untersuchung konservieren. R. E. Lg.

Rohde, K., **Untersuchungen über den Einfluß der freien H-Ionen im Innern lebender Zellen auf den Vorgang der vitalen Färbung.** (Pflüger's Arch. 168, 411, 1917.)

Versuche an tierischen und pflanzlichen Zellen sowie an Gelatinegallerten machen es wahrscheinlich, daß sowohl saure wie basische Farbstoffe in alle Zellen eindringen. Gespeichert werden aber saure hauptsächlich von sauren Zellen, nicht von basischen. Neutrale speichern nur sehr wenig. Dies ist von großer Bedeutung neben dem Dispersitätsgrad der

Farbstoffe. Dichte Zellen und Zellstoffe speichern mehr Farbstoff als wasserreiche. Durch Vorbehandlung der Zellen mit Säuren oder Basen kann man deren Speicherung umstimmen. R. E. Lg.

Pringsheim, E. G., **Ueber die gegenseitige Schädigung und Förderung von Bakterien.** (Zentralbl. f. Bakteriologie. [II] 51, 72, 1920.)

Anwendung der „Auxanogramm-Methode“: Die Keime des einen Organismus werden gleichmäßig über die Fläche eines erstarrten Nährbodens verteilt und die des anderen punkt- oder strichförmig daraufgeimpft. Letztere können Stoffe ausscheiden, welche beim Eindiffundieren in den gallertigen Nährboden fördernd oder hemmend wirken können auf die ersteren Keime. Bei der Erklärung der einzelnen Wachstumsbereiche, d. h. ihre örtliche Trennung und Sichtbarwerdung in Zonen, werden berücksichtigt: die Diffusionsgeschwindigkeit, chemische oder adsorptive Bindung im Substrat, Dicke der Gallertschicht. Bei dünner Schicht bilden sich die Zonen am besten aus, weil hier die Diffusion weiter geht und das Konzentrationsgefälle steiler wird. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Das chemische Element; seine Wandlung und sein Bau als Ergebnis der wissenschaftlichen Forschung. Von Dr. Willy Bein. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Leipzig und Berlin 1920). 360 Seiten und 39 Figuren. Preis 45 Mark.

Eine Theorie der Materie muß auch die Erscheinungen der Kolloidwelt umfassen — der Kolloidforscher also die von anderer Seite vorgeschlagenen Ideen und Theorien studieren, um sie für sein Gebiet nutzbar zu machen oder sie auf Grund seiner Erkenntnisse zu modifizieren. So würde gewiß der Kolloidforscher wie der Chemiker und mancher andere eine umfassende Darstellung der Atomlehre, der Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung der modernen Physik begrüßen.

Leider enthält das vorliegende Buch nur die Ergebnisse und Mißverständnisse des Herrn Dr. Willy Bein. Lassen wir den Herrn Verf. selbst sprechen! S. 40: „Die Farbe von kolloidalen Goldlösungen geht bei weiterer Verdünnung in die von Goldchlorid über.“ S. 53: „Das Elektrizitätsatom, das Elektron, hat eine Masse, es besitzt aber eine der Lichtgeschwindigkeit nahekommende Geschwindigkeit.“ S. 58: „Sie (die Elektronen) sind nicht Atome von gewöhnlicher Beschaffenheit, sondern Atome eines besonderen Zustandes der Materie, des über den gasförmigen Zustand hinausgehenden Zustandes der strahlenden Materie, in dem jede besondere chemische Eigenschaft verschwunden ist. — Die Teilchen sind aber viel kleiner als chemische Atome, da sie im Vakuum imstande sind, feste Körper zu durchdringen und da sie Lichtgeschwindigkeit erreichen können.“ S. 61: „Das Elektron ist, wie viele chemische Stoffe, weit verbreitet, vor allem in der Sonne.“ Abschnitt 35: Ueber die Trägheit der elektrischen Materie, Abschnitt 41: Ueber Quantentheorie sind vom ersten bis zum letzten Worte krasser Unsinn.

Die Beispiele lassen sich beliebig vermehren, jede halbe Seite enthält mindestens ein solches „Ergebnis der Beinen'schen Forschungen“. Alles un- und mißverstanden, kritiklos zusammengestellt. Auch experimentelle Angaben machen keine Ausnahme; z. B. erfährt man auf S. 81, daß Wagner bei Röntgen-

strahlungsmessungen „das Elektrometer in einer Ionisationskammer angebracht hat“. — Höchstens die umfangreiche Literaturzusammenstellung — das Namensverzeichnis bringt über 600 Autoren — kann dem Physiker vielleicht ein wenig Nutzen bringen.

Vor der Lektüre des Buches ist eindringlichst zu warnen.

Die Krankheit, welche Leute, die einmal etwas über Relativitätstheorie gehört haben, zur Verfälschung einer populären Darstellung derselben führt, hat sich auf ein Gebiet übertragen, welches bisher noch nicht infiziert war. Möge es gelingen, durch geschlossene Bekämpfung dieser ersten Ansteckung jeden weiteren Infektionsversuch im Keime zu ersticken.

Schade um das viele Papier, die Setzerarbeit und die meist sehr schön reproduzierten Figuren.

Walther Gerlach, Frankfurt a. M.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

Verfahren zur Vorbereitung von Suspensionen für die Aufbereitung. Nr. 325706. 23. 12. 1919. Dr. Alexander Nathansohn, Dresden (14. 9. 1920). Zusatz zum Patent 323836. — Nach Patent 323836 werden zur Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit beim Naßscheiden von Erzen, Mineralien, Graphit usw. lichtempfindliche Stoffe zugesetzt und dann erfolgt Lichteinwirkung. Es zeigte sich, daß der Zusatz lichtempfindlicher Stoffe unterbleiben kann, wenn die Suspensionen bereits derartige Stoffe enthalten. Dies ist der Fall z. B. bei arsenhaltigen Erzen, Chromeisenerzen usw. Die Suspensionen werden künstlichem oder natürlichem Licht solange ausgesetzt, bis eine Aenderung der elektrischen Ladefähigkeit eingetreten ist, man bereitet die Suspensioide dann auf.

Verfahren zur Herstellung von elektrokolloiden Metallhydrosolen. Nr. 326655. 16. 2. 1919. Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., Radebeul-Dresden (30. 9. 1920). — Es ist bisher nicht gelungen, die Hydrosole vieler unedler Metalle zu gewinnen, weil sie der Reduktion auf nassem Wege nicht zugänglich sind und sich bei der elektrischen Zerstäubung unter Wasser sofort oxydieren. Es wurde gefunden, daß man Metallhydrosole, auch diejenigen vieler unedler Metalle, durch elektrische Zerstäubung unter Wasser dadurch erhalten kann, daß die Zerstäubung in Gegenwart von Reduktionsmitteln bzw. unter Zusatz von Stabilisierungsmitteln erfolgt. Man setzt z. B. Natriumhydrosulfit, Brenzkatechin, Pyrogallol, Hydroxylamin usw. in Lösung hinzu. Eine Stabilisierung durch Schutzkolloide ist in manchen Fällen nötig. Aus den Lösungen wird das Metallkolloid ausgefällt, ausgewaschen und wieder gelöst. Man muß möglichst unter Ausschluß von Luft arbeiten. Die so hergestellten Hydrosole sind medizinisch und technisch wichtig.

Verfahren zum wahlweise aufeinanderfolgenden Abscheiden der verschiedenen Bestandteile eines Erzes mittelst Schaumschwimmverfahrens. Nr. 322087. 7. 2. 1914. Minerals Separation Limited, London (17. 6. 1920). — Die Erfindung gehört zu den Verfahren, bei denen das Abscheiden unter Verwen-

dung kleiner mit den Erzteilchen einen Schaum bildenden Gasbläschen erfolgt. Die verschiedenen Erzteilchen der zu einer Schlammmasse zerkleinerten Erzmasse besitzen verschiedenes Adhäsionsvermögen zu den Gasbläschen. Die Erzmasse wird zunächst unter Rühren mit wenig Luft behandelt, die metallischen Erzteilchen gehen in den Schaum, sie besitzen das größte Adhäsionsvermögen zu den Gasbläschen. Die Erzmasse wird dann wiederholt mit mehr Luft behandelt, wodurch weitere Teilchen in den Schaum gelangen. Man kann auch Schaumbildner, z. B. Eukalyptusöl, auch Säure zugeben, um eine Vergrößerung der Differenz in der Einwirkung der Gasbläschen auf die verschiedenen metallischen Erzteilchen und eine bessere und schnellere Schaumbildung zu erzielen.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 23c, 2. B. 89664. Dr. Hermann Borck, Berlin, Händelstr. 5. Verfahren zur **Herstellung von wasserlöslichen oder mit Wasser emulgierbaren Ölen, Fetten, Teerölen, Mineralölen o. dgl.** 9. 5. 19. (19. 11. 20.)
- 12g, 1. T. 2222. H. Otto Traun's Forschungslaboratorium, G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur **Herstellung von Dispersoiden aus festen Kolloidmassen** und von Gegenständen aller Art aus diesen. 20. 8. 18. (25. 11. 20.)
- 1a, 25. M. 69462. Minerals Separation Limited London; Vertr.: Pat.-Anwälte Dr. R. Wirth, Dipl.-Ing. C. Weiße, Dr. H. Weil, M. M. Wirth, Frankfurt a. M., u. Dipl.-Ing. T. R. Koehn-horn, Berlin SW 11. **Schwimmverfahren zum Konzentrieren von Erzen durch Schlagen eines Schaumes.** 27. 5. 20. England 16. 9. 14. (23. 12. 20.)
- 30h, 13. M. 66371. Dr. Ernst Müller, Leipzig, Nordstr. 49. Verfahren zur **Herstellung von wässrigen Feinstverteilungen für die Bleichmittel- und Kosmetika-Industrien.** 5. 8. 19. (3. 1. 21.)

2. Erteilungen.

- 12d, 1. 333675. Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin. Verfahren zur **Reinigung und Einengung wässriger Lösungen von Kolloiden mit Hilfe des elektrischen Stromes.** 12. 9. 19. E. 24384. (10. 1. 21.)
- 12n, 1. 332200. Dr. A. Wander A.-G., Bern, Schweiz; Vertr.: F. Meffert u. Dr. L. Sell, Pat.-Anwälte, Berlin SW 68. Verfahren zur **elektrischen Herstellung von kolloiden Metalloxyden.** 4. 9. 19. W. 53324. (6. 12. 20.)

Notizen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- W. Moeller: Die Gerinnungserscheinungen in Gelatine-NaCl-Lösungen.
- Die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd.
- A. Ackermann: Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes.
- K. Schaum u. H. Lang: Ueber die Farbe von Photochlorid in kolloidem Silber.
- G. Klemp u. J. von Gynlay: Ueber kolloide Arsenate, II.
- F. Sekera: Kolloidchemische Studien und die Keimwirkung.
- J. Lindeman und The Svedberg: Zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse bei Platin-Organosolen.
- J. Reitsstötter: Zur Koagulationsgeschwindigkeit von Kongorubinsolen in Gegenwart von Harnstoff und Rohrzucker.
- H. Freundlich und Marie Wreschner: Ueber den Einfluß der Farbstoffe auf die Elektrokapillarkurve.
- G. Georgievics: Adsorption und Löslichkeit.
- H. Bechhold u. S. M. Neuschloß: Ultrafiltrationsstudien an Lezithinsol.
- H. Freundlich u. A. Nathansohn: Ueber die Lichtempfindlichkeit des Arsentrisulfidsols.
- Chemische Reaktionen in Solgemischen.
- A. Steigmann: Beitrag zur Kenntnis photographisch-kolloidchemischer Kristallisationsvorgänge.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- K. Knoevenagel: Ueber die Natur der Quellvorgänge, I.
- G. Jahn: Uebersättigte feste Lösungen.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie
(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.—

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

Die Physik und Chemie der Kolloide und ihre industrielle Bedeutung.

Bei der Montag, den 25. Oktober 1920, im Saale der Institution of Mechanical Engineers, in London stattgefundenen gemeinsamen Tagung der Faraday-Gesellschaft und der Physikalischen Gesellschaft von London wurde eine allgemeine Diskussion über „Die Physik und Chemie der Kolloide und ihre Bedeutung für die Industrie“ eröffnet.

Sir Robert Hadfield, Bart. F. R. S., Präsident der Faraday-Gesellschaft, eröffnete um 2.30 Uhr nachmittags die Verhandlungen, worauf der Vorsitz von Sir William Bragg, K. B. E., F. R. S., Präsidenten der Physikalischen Gesellschaft von London, übernommen wurde.

Im Einverständnis mit den genannten beiden Gesellschaften finden sich die Verhandlungen im vorliegenden Heft vollständig in deutscher Sprache wiedergegeben.*)

Ein kurzer Ueberblick über die Physik und Chemie der Kolloide.

Von Dr. The Svedberg

Professor der physikalischen Chemie an der Universität in Upsala.

Die Wissenschaft der Kolloide ist eine Wissenschaft der Mikrostruktur der Materie. Das Bestreben der modernen Naturwissenschaft, immer tiefer in das Strukturproblem einzudringen, spiegelt sich in ihr in vollem Umfange wieder. Im großen Reich der Wissenschaft von der Struktur der Materie, gehört der Kolloidwissenschaft jenes Teilgebiet, das zwischen den Dimensionen der Moleküle und jenen der makroskopischen Gebilde liegt. Alle Lebewesen sind aus Kolloiden aufgebaut; fast alle unsere Nahrungsstoffe, die Rohstoffe unserer Kleider und unsere Baumaterialien wie, um nur einige zu nennen, Proto-plasma, Eiweißkörper, Leim, Stärke, alle Faser-

stoffe, Holz, Ziegel, Mörtel, Zement, Glas, Kautschuk, Zelluloid usw. sind Kolloide. Die Bedeutung der Kolloidwissenschaft für viele industrielle Probleme ist außer Zweifel.

Die Wissenschaft der Kolloide ist noch ziemlich jung. Das Forschungsgebiet, mit welchem sie sich beschäftigt, wurde lange Zeit hindurch vernachlässigt. Um alle Fragen, die uns die Industrie stellt, erfolgreich zu lösen, ist noch viel Arbeit auf dem Gebiet der reinen Kolloidwissenschaft nötig. Im folgenden will ich versuchen, einen kurzen Ueberblick über die bisher gewonnenen Resultate zu geben und jene Probleme anzudeuten, die meiner Meinung nach besonderer Aufmerksamkeit bedürfen.

*) Uebersetzt von J. Matula (Wien).

Die einzelnen Zweige der Kolloidwissenschaft stehen in einem so engen Zusammenhange, daß es sehr schwer erscheint, die verschiedenen Fragen getrennt zu behandeln. Wir wollen versuchen, unsere Aufmerksamkeit auf zwei Hauptprobleme zu lenken: 1. auf die Bildung der Kolloide und 2. auf die Strukturänderungen in kolloiden Systemen. Im Zusammenhang damit sieht das Problem der Eigenschaften der kolloiden Systeme und der Aenderungen dieser Eigenschaften während der sub 2 fallenden Vorgänge.

Die Bildung eines Kolloids kann auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen erfolgen, durch Kondensation oder durch Dispersion, je nachdem man, um das mikrostrukturierte System des Kolloids zu erhalten, von molekularstrukturierten oder makrostrukturierten Systemen ausgeht¹⁾.

Beim Kondensationsprozeß wird der Dispersitätsgrad²⁾ um so höher werden, als der Grad der Uebersättigung, der immer der Kondensation vorausgehen muß, zunimmt. Das ist bei der Bildung von Nebeln in adiabatisch sich ausdehnenden Gasen der Fall³⁾, wie z. B. bei der Wolkenbildung in der Atmosphäre, ferner bei der Herstellung von kolloiden Metallen durch Kondensation ihrer im elektrischen Flammenbogen erzeugten Dämpfe⁴⁾, bei der Fällung einer schwerlöslichen Substanz, wie Bariumsulfat, durch eine Ionenreaktion⁵⁾. Die Kondensation geht immer von gewissen Heterogenitäten des Mediums, den sog. Kondensationszentren oder -kernen aus. Als solche Kerne können Teilchen der Substanz, die kondensiert werden soll, fungieren (z. B. die Fällung von Gold an kleinen Goldteilchen⁶⁾ bei der Herstellung von Goldhydrosolen oder Goldrubingläsern), oder auch Gasionen (z. B. die Nebelbildung in schwach übersättigten Dämpfen⁷⁾ oder Kom-

plexmoleküle (z. B. die Nebelbildung in stark übersättigten Dämpfen). Die Art und Weise, in welcher diese Kerne in das zu kondensierende System eingeführt werden, ist von großer Bedeutung für den Dispersitätsgrad des resultierenden Kolloids⁸⁾. Werden die Kerne nicht gleichzeitig, sondern allmählich in das System während des Kondensationsvorganges eingeführt, so bekommt man Teilchen von sehr ungleicher Größe.

Die biologisch wichtigen Kolloide, z. B. die Proteine, sind augenscheinlich alle durch Kondensation zustande gekommen, aber die Einzelheiten dieses Vorgangs sind nicht bekannt. Die Kondensationstendenz zeigt sich aber schon in der Tatsache, daß selbst die Eiweißmoleküle schon vom rein chemischen Standpunkte aus Kondensationsprodukte sind⁹⁾.

Im Dispersionsvorgang ist immer entgegen der Oberflächenspannung und Kohäsionskraft Arbeit zu leisten. Demgemäß ist im Gegensatz zum Kondensationsprozeß dieser Vorgang ein erzwungener und kein spontaner. Ueber die Beziehung zwischen dem Dispersitätsgrad und den Versuchsbedingungen wissen wir nur wenig. Bei der Emulgierung der Fette und Kohlehydrate kann die Oberflächenspannung durch Zusatz kleiner Mengen von Alkalien und Seifen herabgesetzt werden¹⁰⁾. Zerreiben führt im allgemeinen nicht zu einem hohen Zerteilungsgrad; es ist aber möglich, letzteren durch Zusatz eines indifferenten, festen Verdünnungsmittels, das leicht gelöst und entfernt werden kann und die disperse Phase im Lösungsmittel suspendiert läßt, zu erhöhen¹¹⁾. So wurde kolloider Schwefel durch Zerreiben von Schwefel mit Harnstoff und Einbringen des Gemisches in Wasser hergestellt¹²⁾. Auch eine Kombination des Zerreibens mit chemischer Einwirkung auf das Material kann angewendet werden¹³⁾. Es scheint, daß in vielen Fällen, durch Verhinderung der Teilchenaggregation mittelst geeigneter Zusätze, die Herstellung hochdisperser Systeme auf dem Wege des bloßen Zerreibens ermöglicht wird.

⁸⁾ R. Zsigmondy, *Kolloidchemie* (1918), 144; V. Kohnschütter, loc. cit. 167.

⁹⁾ E. Fischer, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* 39, 1, 530 (1906).

¹⁰⁾ F. G. Donnan, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 31, 42 (1899); E. Hatschek, *Brit. Assoc. Report* 1918, 16.

¹¹⁾ P. P. v. Weimarn, *Grundzüge* loc. cit. 82.

¹²⁾ N. Pihlblad, *Lichtabsorption und Teilchengröße. Diss.* (Upsala 1918).

¹³⁾ Küzel, *Oesterr. Patent Kl.* 12 b, Nr. A. 2573, 1906; A. Lottermoser, *Koll.-Zeitschr.* 2, 347 (1908); E. Wedekind, *Koll.-Zeitschr.* 2, 289 (1908); Bancroft, *Brit. Assoc. Report* 1918, 6.

¹⁾ The Svedberg, *Nova acta Upsala ser.* 4, vol. 2, Nr. 1, 3 (1907).

²⁾ Wo. Ostwald, *Koll.-Zeitschr.* 1, 294 (1907).

³⁾ C. T. R. Wilson, *Phil. Trans. [A]* 189, 265 (1897); 192, 403 (1899); 193, 289 (1900).

⁴⁾ G. Bredig, *Anorganische Fermente* (1901); The Svedberg, loc. cit.; *Koll.-Zeitschr.* 24, 1 (1919); Meddel Nobelinstitut Stockholm 5, Nr. 10 (1919); V. Kohnschütter, *Die Erscheinungsformen der Materie* (1917), 167.

⁵⁾ P. P. v. Weimarn, *Grundzüge der Dispersoidchemie* (1911), 54; *Zur Lehre von den Zuständen der Materie* (1914), 164; Sven Odén, *Arkiv för Kemi Stockholm* 7, Nr. 26 (1920); *Koll.-Zeitschr.* 26, 100 (1920).

⁶⁾ R. Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloide* (1905), 128.

⁷⁾ C. T. R. Wilson, loc. cit.

Bläschen und Schäume können gleichfalls als auf dem Wege der Dispersion gebildete Kolloide betrachtet werden. Bei ihrem spontanen Vergehen können sie neue Systeme bilden, in welchen die ursprünglich kontinuierliche Phase zur diskontinuierlichen und umgekehrt die diskontinuierliche zur kontinuierlichen Phase wird. Das System „Seifenschaum — Luft“, in welchem die Seifenlösung die kontinuierliche, die Luft die diskontinuierliche Phase bildet, wandelt sich durch Oberflächenverminderung, d. i. Kondensation in das System „Seifenlösungstropfen — Luft“ um, in welchem die Luft die kontinuierliche Phase bildet. Quecksilberschaum in Wasser (erzeugt durch Pressen von Wasser durch Quecksilber) wandelt sich in ein zum Teil feinverteiltes Quecksilberhydrosol um¹⁴⁾.

Ein neu gebildetes Kolloid kann unmittelbar nach der Herstellung mehr oder weniger tiefgreifenden Strukturänderungen unterliegen. Andererseits ist es nahezu immer möglich, den Eintritt solcher Änderungen zu verhindern, weshalb wir mit Recht die primäre Struktur der Kolloide als das direkte Resultat der Kolloidbildung unterscheiden und untersuchen dürfen¹⁵⁾. Kolloide von primärer Struktur können zweckmäßig als primäre Kolloide unterschieden werden.

Für die genauere Untersuchung der Struktur stehen uns mehrere Methoden zur Verfügung. Fast jede Eigenschaft eines Kolloids ist von seiner Struktur abhängig und umgekehrt können wir aus seinen Eigenschaften auf die Struktur schließen.

Die wichtigsten und klarsten Hilfsmittel sind das Mikroskop und Ultramikroskop¹⁶⁾. Mit ihrer Hilfe ist es oft möglich, direkt zu entscheiden, ob das untersuchte Kolloid von körniger Struktur ist, wie z. B. ein Goldhydrosol, oder Schaumstruktur besitzt wie z. B. hochdisperser Seifenschaum, oder Faserstruktur aufweist wie Seifenlösungen von bestimmter Konzentration. Die Zahl und ungefähre Größe der Diskontinuitäten, d. i. der Partikelchen kann gleichfalls auf diesem Wege bestimmt werden. So können wir beispielsweise die Anzahl der Teilchen in einem bestimmten Volum des Goldhydrosols im Ultramikroskope zählen, und auf analytischem Wege

die im Sol anwesende Goldmenge bestimmen. Daraus erhalten wir die Masse und, unter Annahme von kugelförmigen Teilchen, die ungefähre Größe derselben. Andererseits sagt das Ultramikroskop nur wenig oder gar nichts über die Teilchenstruktur aus¹⁷⁾.

Das Verhalten der Kolloide im magnetischen oder elektrischen Feld liefert uns ein Hilfsmittel zur Entscheidung der Frage, ob die Teilchen symmetrisch gebaut sind¹⁸⁾. Unsymmetrische Teilchen erfahren in solchen Feldern eine Orientierung und erteilen dem Kolloid eine wenn auch schwache Doppelbrechung, die leicht mit großer Genauigkeit gemessen werden kann. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß die Teilchen in gewöhnlichen, durch Oxydation von Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelhydrosolen sphärisch sind; durch Zerreiben des Schwefels mit Harnstoff hergestellte Schwefelsole besitzen unsymmetrische Teilchen. Ebenso sind die Teilchen der durch Reduktion erhaltenen Goldhydrosole in hohem Grade unsymmetrisch¹⁹⁾.

Zwei andere optische Erscheinungen, nämlich die Lichtabsorption und ihre Begleiterscheinungen und die Beugung und Polarisierung des Lichtes (das Tyndallphänomen), können in gewissen Fällen ebenfalls für Strukturstudien verwendet werden²⁰⁾. Wie Theorie und Praxis lehrt, sind diese Phänomene in hohem Maße vom Dispersitätsgrad des Sols abhängig. Form und Struktur der Teilchen beeinflussen diese Eigenschaften aber in bisher unbekannter Weise²¹⁾. Kolloide Lösungen, die sehr kleine Teilchen enthalten, wie z. B. Faraday's Goldhydrosole, geben nur eine schwache Lichtemission; der Lichtkegel ist kaum sichtbar. Solche mit großen Teilchen,

¹⁴⁾ I. Nordlund, Quecksilberhydrosole. Diss. (Upsala 1918), 18.

¹⁵⁾ W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 262 (1912); Sven Odén, loc. cit.

¹⁶⁾ H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. [4] 10, 1 (1903); R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 12; Burton, Colloid Solutions, 28.

¹⁷⁾ Cotton und Mouton, Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques (1906), 166.

¹⁸⁾ Cotton u. Mouton, loc. cit. 172.

¹⁹⁾ H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Phys. Zeitschr. 16, 419 (1915); 17, 117 (1916); Bergholm u. Björnsthål, Phys. Zeitschr. 21, 137 (1920); Phil. Mag. 1921 (noch nicht gedruckt).

²⁰⁾ Faraday, Phil. Mag. [4] 14, 402 (1857); Proc. Roy. Inst. 2, 310 u. 444 (1854—58); Tyndall, Proc. Roy. Soc. 17, 223 (1868); Rayleigh, Phil. Mag. [4] 41, 107 u. 447 (1871); [5] 47, 375 (1899); J. J. Thomson, Recent Researches 1893, 449; Garnett, Phil. Trans. [A] 203, 385 (1904); 205, 237 (1906); Mie, Ann. d. Phys. [4] 23, 377 (1908); Gans u. Happel, Ann. d. Phys. [4] 29, 277 (1909); Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892); 67, 63 (1895); The Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 5; N. Pihlblad, Lichtabsorption.

²¹⁾ Abney u. Festing, Proc. Roy. Soc. 40, 378 (1886); W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. 14, 172 (1914); 15, 149 (1914); 16, 97 (1915).

z. B. Goldsole, die aus Faraday's Solen hergestellt werden, indem man den Teilchen gestattet, in einem Reduktionsgemisch weiter zu wachsen, geben sehr viel Licht ab; der Tyndallkegel ist sehr deutlich. Die optischen Eigenschaften der Teilchen selbst spielen aber auch eine große Rolle. Metallteilchen emittieren viel Licht; Teilchen von Kieselsäure oder Gelatine hingegen nur wenig.

Auch der Widerstand, den das umgebende Medium auf die unter dem Einfluß einer Kraft sich bewegenden Teilchen ausübt, wurde zur Ermittlung der Teilchengröße benutzt. In einigen Fällen, z. B. beim Filtrieren eines Sols durch eine Kollodium-oder-Gelatinemembran (Ultrafiltration), ist der Zusammenhang zwischen Widerstand und Teilchengröße noch nicht im einzelnen aufgeklärt²²⁾, doch sind wir berechtigt, anzunehmen, daß der Widerstand mit der Teilchengröße wächst. Die kleineren Teilchen werden rascher durch das Filter gepreßt als die größeren²³⁾. Gewisse Filterarten gestatten bloß den Durchtritt molekular gelöster Substanzen, aber nicht den Durchgang von Kolloiden; darauf beruht eine namentlich für die Biochemie wichtige Trennungsmethode. Wird ein Kolloid von einer größeren Menge seines Dispersionsmittels durch eine solche Membran getrennt, so gehen die molekular gelösten Stoffe — die Kristalloide — durch die Membran und lassen ein Kolloid von reinerem Zustand zurück [Graham's Dialyse]²⁴⁾. Wenn sich kugelförmige Teilchen durch eine Flüssigkeit bewegen, so beträgt der Widerstand $6\pi\eta rv$, wobei η die Viskosität, r den Radius und v die Geschwindigkeit der Teilchen bedeutet. Ist die Kraft, welche die Bewegung verursacht, bekannt, z. B. die Schwerkraft, so kann der Teilchenradius berechnet werden. So läßt sich der Radius aus der Sedimentationsgeschwindigkeit der Teilchen berechnen²⁵⁾:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(s_1 - s_2)g}}$$

wobei s_1 das spezifische Gewicht der Teilchen,

²²⁾ G. Malfitano, *Compt. rend.* **139**, 1221 (1904).

²³⁾ H. Bechhold, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **60**, 257 (1907); Rinde, neue, noch nicht veröffentlichte Untersuchungen.

²⁴⁾ Th. Graham, *Phil. Trans.* **151**, 183 (1861); R. Zsigmondy u. Heyer, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **68**, 169 (1910); G. Walpole, *Biochem. Journ.* **9**, 284 (1915).

²⁵⁾ Stokes, *Cambr. Phil. Trans.* **8**, 287 (1845); **9**, 8 (1851); J. Perrin, *Compt. rend.* **147**, 475 (1908); I. Nordlund, *Arkiv för matematik Stockholm* **9**, Nr. 13 (1913).

s_2 jenes der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung bedeutet.

Auch beim Fehlen äußerer Kräfte sind die Teilchen infolge der Stöße der sie umgebenden Moleküle in Bewegung. Dies ist die sog. Brownsche Bewegung, der in jüngster Zeit viel Beachtung geschenkt wurde²⁶⁾. Nach der kinetischen Theorie der Brown'schen Bewegung, die experimentell vollauf bestätigt wurde, hat jedes Teilchen unabhängig von seiner Natur und Größe die gleiche translatorische Energie wie ein Molekül, nämlich $\frac{3RT}{2N}$, wobei R die

Gaskonstante, T die absolute Temperatur und N die Avogadro'sche Konstante bedeutet. Wegen des Widerstandes des umgebenden Mediums beträgt das Quadrat der mittleren in der Zeit t vom Teilchen zurückgelegten Weglänge $2Dt$, worin D die Diffusionskonstante des Teilchens bedeutet und den Wert $\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$

besitzt. Aus der Ortsveränderung des Teilchens kann demnach der Radius bestimmt werden. In gewissen Fällen ist es besser, D direkt zu messen und mit Hilfe dieses experimentellen Wertes r zu bestimmen.

Wegen der im Vergleich zu den Molekülen ansehnlichen Größe der Teilchen ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Kolloide bedeutend langsamer als die der Kristalloide. Graham, der Begründer der Kolloidchemie, sah darin einen Hauptunterschied zwischen Kolloiden und Kristalloiden. So verschieden nun auch Kristalloide und Kolloide in ihren Extremen erscheinen mögen, so wissen wir doch heute, daß dazwischen alle Grade von Uebergangsformen und somit alle Grade von Diffusionsfähigkeit existieren.

Die Teilchengröße kann auch durch Messung des Sedimentationsgleichgewichts, d. i. die Verteilung der Teilchenanzahl pro ccm unter dem Einfluß der Schwerkraft und der Brown'schen Bewegung bestimmt werden. Es zeigt sich, daß die Konzentration des Kolloides mit Zunahme der Höhe in einem Exponentialverhältnis

²⁶⁾ Brown, *Phil. Mag.* **4**, 161 (1828); A. Einstein, *Ann. d. Phys.* [4] **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906); M. v. Smoluchowski, *Ann. d. Phys.* [4] **21**, 756 (1906); *Physik. Zeitschr.* **17**, 557 u. 587 (1916); The Svedberg, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **12**, 853 u. 909 (1907); *Jahrb. Radioaktivität* **10**, 467 (1913); J. Perrin, *Compt. rend.* **146**, 967 (1908); *Brownian Movement*; I. Nordlund, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **87**, 40 (1914); A. Westgren, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **93**, 231 (1915).

abnimmt, wie dies bei der die Erde umgebenden Atmosphäre der Fall ist. Es ist:

$$n_2 = n_1 \cdot e^{-\frac{N}{RT} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (s_1 - s_2) g (x_2 - x_1)}$$

worin n_1 die Teilchenanzahl in der Höhe x_1 , n_2 jene in der Höhe x_2 bedeutet. Daher ist:

$$r = \sqrt[3]{\frac{RT}{N} \cdot \frac{\ln \frac{n_1}{n_2}}{\frac{4}{3} \pi (s_1 - s_2) g (x_2 - x_1)}}$$

Der osmotische Druck einer kolloiden Lösung ist, soweit er das Kolloid betrifft, nur von der Teilchenanzahl im Kubikzentimeter (n) abhängig:

$$p = \frac{RT}{N} \cdot n.$$

Demnach ist der osmotische Druck ein Maß für den Dispersitätsgrad. Der osmotische Druck wird häufig mittelst eines gewöhnlichen Osmometers bestimmt, das mit einer für Kolloide undurchlässigen, für Kristalloide aber durchlässigen Membran abgeschlossen ist²⁷⁾. Nun sind die Teilchen aber in den meisten Fällen zufolge Ionenadsorption von einer elektrischen Doppelschicht von Ionen umgeben und das Kolloid wirkt nun wie ein Elektrolyt, bei welchem nur das eine, nicht aber das andere Ion die Membran durchdringen kann. Dieser Umstand bewirkt Komplikationen. Es stellt sich ein sog. Membrangleichgewicht ein und der gefundene osmotische Druck ist kein wahres Maß der Kolloidstruktur²⁸⁾.

Wegen der Brown'schen Bewegung unterliegt die Teilchenzahl in jedem kleinen Volumen des Sols spontanen und unaufhörlichen Fluktuationen. Daher variiert in einem kleinen Volumen jede Eigenschaft des Kolloids²⁹⁾. Es ist

$$n = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}$$

worin n den momentanen Wert der Teilchenzahl in den kleinen Volumen v , und ν den Mittelwert bedeutet.

Diese von der kinetischen Theorie für kolloide wie auch für molekulare Lösungen vorausgesagte Erscheinung war der Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen. Die Ergebnisse sind von Bedeutung, da sie zeigen, daß das Boyle'sche Gesetz sehr genau für verdünnte kolloide Lösungen gilt und da sie ein Licht werfen auf die Anwendbarkeit der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf eine Naturerscheinung. Gleichzeitig haben wir aus diesen Studien einen tieferen Einblick in den Begriff der Entropie gewonnen, indem auf direktem und experimentellem Wege gezeigt wurde, daß das Gesetz von der ständigen Zunahme der Entropie nur für makroskopische Systeme gilt³⁰⁾.

Häufig sind die Kolloidteilchen zu klein, um direkt, mittelst des Ultramikroskops oder der Sedimentierungsgeschwindigkeit gemessen zu werden. In einigen Fällen läßt sich diese Schwierigkeit durch Abscheiden von Gold an den Teilchen beheben, wodurch eben ihre Größe zunimmt³¹⁾. Diese Methode wurde bereits bei fast allen Metallsolen und bei Solen einiger Sulfide benutzt³²⁾. Ist die einem Teilchen zukommende Goldmenge bekannt, so läßt sich leicht daraus der Teilchenradius in der gewöhnlichen Weise berechnen.

In den meisten kolloiden Lösungen und Niederschlägen sind die Teilchen von verschiedener Größe und es wäre Aufgabe des Forschers, nicht nur die mittlere Größe, sondern die wahre Struktur des Sols, d. i. das die Verteilung der verschieden großen Teilchen regelnde Gesetz zu ermitteln³³⁾. Von den bisher aufgezählten Erscheinungen wurden nur die Sedimentationsgeschwindigkeit, das Sedimentationsgleichgewicht und die Brown'sche Bewegung für diesen Zweck benutzt. Auf Grund der ersteren Erscheinung wurde bereits eine Methode ausgearbeitet, die uns wertvolle Aufschlüsse, betreffend die Bildung verschiedener Teilchen in Kolloiden und die in ihnen stattfindenden Agglomerationsprozesse, geliefert hat³⁴⁾.

Schließlich wollen wir noch zwei Erscheinungen betrachten, deren Untersuchung direkte

³⁰⁾ M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. 13, 1069 (1912).

³¹⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 65 (1906); A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. 93, 151 (1915).

³²⁾ G. Börjeson, Koll.-Zeitschr. 27, 18 (1920).

³³⁾ The Svedberg u. K. Estrup, Koll.-Zeitschr. 9, 259 (1911); A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. 94, 193 (1915).

³⁴⁾ Sven Odén, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 36, 219 (1916); Koll.-Zeitschr. 26, 100 (1919).

²⁷⁾ J. Duclaux, Journ. Chim. Phys. 5, 29 (1907); 7, 429 (1909); W. M. Bayliss, Proc. Roy. Soc. 81, 269 (1909).

²⁸⁾ F. G. Donnan, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 572 (1911); F. G. Donnan u. Harris, Journ. Chem. Soc. 99, 1554 (1911); Moore u. Parker, Amer. Journ. Physiol. 7, 262 (1902); Moore u. Roaf, Biochem. Journ. 2, 34 (1907).

²⁹⁾ M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. [4] 25, 205 (1908); The Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 73, 547 (1910); 77, 145 (1911); A. Westgren, Arkiv för matematik Stockholm 11, Nr. 14 (1916); 13, Nr. 14 (1918).

Messungen der Struktur zwar nicht gestattet, welche aber für die Beurteilung derselben trotzdem von hohem Interesse sind, nämlich einerseits die Viskosität³⁵⁾ und andererseits die Adsorption³⁶⁾ mit ihren Begleiterscheinungen der Kataphorese³⁷⁾ und der elektrischen Endosmose³⁸⁾.

Die Viskosität eines Sols hängt in noch unbekannter Weise von der Teilchengröße, der Konzentration usw., vor allem aber von der Natur der Teilchen ab. Einige Sole, wie z. B. Metallhydrosol, Suspensionen von Bariumsulfat (Fall 1) haben eine nur unbedeutend größere Viskosität als reines Wasser, andere hingegen, wie z. B. Kieselsäurehydrosol, Olemulsionen, Gelatinelösungen (Fall 2) eine mehrfach größere als Wasser. Aus der Tatsache, daß Suspensionen mit unzweifelhaft festen Teilchen, unter Fall 1, Emulsionen mit unzweifelhaft flüssigen Teilen unter Fall 2 fallen, hat man den Schluß gezogen, daß alle zu Fall 1 gehörigen hochdispersen Kolloide feste, die zu Fall 2 gehörigen flüssige Teilchen enthalten. Wäre dies der Fall, so müßte die Messung der Viskosität das wichtigste Hilfsmittel für die Feststellung des Aggregatzustandes der Teilchensubstanz sein. Neuere Forschungen zeigten jedoch, daß die Dinge komplizierter liegen. Kleinere Teilchen haben wahrscheinlich relativ dickere Wasserhüllen als größere Teilchen, so daß bei sonst gleichen Umständen (gleiches Material und gleiche Gewichtskonzentration) ein, fein dis-

perses Kolloid eine größere Reibung besitzt, als ein grob disperses. Ändert sich die Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Teilchen, so muß sich damit auch die Dicke der Wasserhüllen und mithin die Viskosität ändern. Bei Zunahme der Wasserhüllen verhält sich das Teilchen in bezug auf das umgebende Medium immer mehr wie ein Flüssigkeitstropfen und nähert sich damit immer mehr dem durch die Olemulsion repräsentiertem Grenzfall³⁹⁾.

Die zwei oder zahlreicheren Phasen eines dispersen Systems haben eine im Verhältnis zum Volumen sehr große Berührungsfläche. Es ist klar, daß unter diesen Umständen die Adsorption eine hervorragende Rolle spielt. Die Adsorption verschiedener Substanzen ist in ihrer Stärke verschieden. Wird ein elektrolytisch dissoziiertes Salz adsorbiert, so kommen natürlich Kationen und Anionen in gleicher Zahl in Berührung mit der Oberfläche, aber die Adsorption an den Teilchen ist oft eine ungleichartige, indem der Ueberschuß der einen sich zunächst der Teilchenoberfläche, jener der anderen sich etwas weiter davon entfernt in der Flüssigkeit befindet⁴⁰⁾. Das Ergebnis ist das Zustandekommen einer elektrischen Potentialdifferenz, eines sog. Adsorptionspotentials oder einer elektrischen Doppelschicht. Es wird sich daher die disperse Phase, falls sie freibeweglich ist, wie in einer kolloiden Lösung, unter dem Einflusse eines elektrischen Feldes gegen einen Pol zu bewegen (Kataphorese). Ist sie aber unbeweglich, so erfolgt eine Bewegung der Flüssigkeit in der Gegenrichtung (elektrische Endosmose). Durch Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen oder der Flüssigkeit unter verschiedenen Bedingungen können wir die Änderungen der Potentialdifferenz und damit der Adsorption untersuchen. Bei kleinen Konzentrationen wenigstens gehorcht die Adsorption der Formel

$$y = \alpha \cdot c^\beta$$

worin y die adsorbierte Substanzmenge pro g des Adsorbens, c die Konzentration der adsorbierten Substanz in der Lösung und α und β Konstanten bedeuten, die von der Natur beider

³⁵⁾ E. Hatschek, Brit. Assoc. Report 1917, 21; Koll.-Zeitschr. 7, 301 (1910); 8, 34 (1911); 12, 238 (1913); A. Einstein, Ann. Phys. [4] 19, 289 (1906); 34, 591 (1911); Sven Odén, Zeitschr. f. physik. Chem. 80, 709 (1912); M. v. Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. 18, 190 (1916).

³⁶⁾ J. M. van Bemmelen, Die Adsorption; H. Freundlich, Kapillarchemie; Sv. Arrhenius, Meddel. Nobelinst. Stockholm 2, Nr. 7 (1911); G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 77, 644 (1911); R. Marc, Zeitschr. f. physik. Chem. 81, 641 (1913); J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1376 (1918).

³⁷⁾ Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 148 (1892); W. B. Hardy, Journ. Physiol. 24, 288 (1899); A. Lottermoser u. v. Mayer, Journ. prakt. Chem. [2] 56, 241 (1897); Burton, Phil. Mag. [6] 211, 425; 12, 472 (1906). Lewis, Koll.-Zeitschr. 4, 211 (1909); R. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 321 (1911); A. v. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 174 (1912).

³⁸⁾ G. Quincke, Ann. d. Phys. [2] 113, 513 (1861); J. Perrin, Journ. Chim. Phys. 2, 601 (1904); Bancroft, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 21, 233 (1912); G. v. Eliaföff, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385 (1912); Briggs, Journ. Phys. Chem. 21, 198 (1917); 22, 256 (1918); H. R. Kruyt, Koll.-Zeitschr. 22, 81 (1918); Brit. Assoc. Report 1918, 26.

³⁹⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 11, 280 (1912); 12, 240 (1913); Biochem. Journ. 10, 325 (1916); Sv. Arrhenius, Meddel. Nobelinst. Stockholm 3, Nr. 13 (1916).

⁴⁰⁾ H. Freundlich, loc. cit. 245; Wo. Pauli, Hofmeister's Beitr. 6, 233 (1905); Biochem. Zeitschr. 52, 369 (1913); Osaka, Mem. Coll. Sc. Kyoto 1, 257 (1915).

abhängig sind. Nun haben in der Regel die Konstanten α und β für die beiden Ionen eines Salzes verschiedene Werte, z. B.

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Kation}} &< \alpha_{\text{Anion}} \\ \beta_{\text{Kation}} &> \beta_{\text{Anion}}.\end{aligned}$$

Im gewählten Beispiele wird die disperse Phase mit zunehmender Adsorption immer negativer in bezug auf das Dispersionsmittel werden. Diese Ladung erreicht ein Maximum und nimmt dann gegen Null zu ab, an welchem Punkte sich die Adsorptionsisothermen schneiden, wird dann positiv und nimmt wieder zu⁴¹⁾.

Die Zustandsänderungen, die in einem dispersen System, einem Kolloid, erfolgen können, sind im wesentlichen Strukturänderungen⁴²⁾. Natürlich können auch chemische Reaktionen erfolgen, sie spielen aber hier keine so hervorragende Rolle wie in molekularen Systemen. Die zahlreicheren und auch wichtigsten dispersen Systeme sind jene, bei welchen die disperse Phase in der anderen in Form von Partikelchen eingebettet ist; in der Folge wollen wir nur die Zustandsänderungen in solchen Systemen besprechen. Die häufigste Zustandsänderung ist das Zusammentreten von einzelnen Teilchen (Primärteilchen) zu Aggregaten (Sekundärteilchen). Eine derartige Aneinanderlagerung erfolgt oft direkt nach der Bildung der Teilchen. Diese kann aus verschiedenen Gründen nach Erreichung einer gewissen Größe der Aggregate zum Stillstand kommen. Das Ergebnis ist dann ein Kolloid mit komplexen Teilchen — ein sekundäres Kolloid. Schreitet die Aneinanderlagerung weiter fort, so sind zwei extreme Möglichkeiten zu unterscheiden, die durch mannigfaltige Uebergangsformen verbunden sind.

Erster Fall: Einer oder mehrere der folgenden Faktoren herrschen vor: 1. Geringe Hydratation der Teilchen; 2. geringe Teilchenanzahl pro Volumeneinheit; 3. große Unterschiede im spezifischen Gewicht der Teilchen und der Flüssigkeit; 4. heftige Bewegung des Systems.

Das charakteristische in diesem Falle ist, daß keine Brücken zwischen den Aggregaten sich ausbilden und daß dieselben demzufolge zu Boden sinken, nachdem sie hinreichend gewachsen sind: Das Kolloid wird ausgefällt

(z. B. Koagulation eines Goldhydrosols durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure).

Zweiter Fall: Einer oder mehrere der folgenden Faktoren dominieren: 1. Hohe Hydratation der Teilchen; 2. hohe Anzahl derselben in der Volumeneinheit; 3. geringer Unterschied im spezifischen Gewicht zwischen Teilchen und Flüssigkeit; 4. keine Bewegung des Systems.

In diesem Falle kommt es zur Ausbildung von Brücken zwischen den Aggregaten und die Teilchen ordnen sich selbst in ein das ganze System erfüllendes dreidimensionales Netzwerk ein: Das Kolloid gelatiniert. (Beispiele sind: Die Koagulation eines Kieselsäuresols durch Zusatz von Salzsäure, das Erstarren von warmer Gelatinelösung beim Abkühlen.) Die Flüssigkeit wird durch Kapillarkräfte mit großer Kraft im Netzwerk zurückgehalten. Messungen haben gezeigt, daß die Flüssigkeit dabei unter einem Druck von mehreren hundert Atmosphären steht. Es verhält sich daher das gelatinierte Kolloid in vieler Hinsicht als fester Körper.

Zwischen beiden Extremen bestehen zahlreiche Uebergangsformen. Werden die Teilchen nicht durch Brücken zu einem festen Körper vereinigt, sondern wachsen zu makroskopischen Gebilden heran, die eine lockere Struktur besitzen, so spricht man von Flockung des Kolloids (z. B. Koagulation des Eisenhydroxydsols durch Ammoniak). Es wäre daran zu denken, ob derartige flockige Suspensionen nicht als Fragmente eines Gels von geringer mechanischer Widerstandskraft, das durch Bewegung der Flüssigkeit zertrümmert wurde, anzusehen seien. Einige Beobachtungen sprechen für die Anschauung, daß in allen Kolloiden eine gewisse Neigung zur Ausbildung der Netzstruktur vorhanden ist, daß diese jedoch in den dem Fall 1 näher stehenden Systemen durch Flüssigkeitsbewegungen leicht zerstört wird. Im Fall 1 müßte dazu die Brown'sche Bewegung der Teilchen allein genügen.

Die wichtigste Ursache für die Teilchenaggregation ist die Abnahme oder das Verschwinden der Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit. Dies kann durch Aenderung der Ionenadsorption bewirkt werden. Daher ist eines der wichtigsten Mittel zur Erzielung einer Aggregation oder Disaggregation der Zusatz oder die Entfernung von Ionen. Wegen der entgegengesetzten elektrischen und fallenden Wirkung, sowie der verschiedenen Adsorption der Anionen und Kationen wird immer für gewisse Elektrolyte und ein bestimmtes Kolloid

⁴¹⁾ Sven Odén, Arkiv loc. cit. 7.

⁴²⁾ Burton, Colloid Solutions 145; R. Zsigmondy, Kolloidchemie 66; Sven Odén, Nova acta Upsala ser. 4, Vol. 3, Nr. 4 (1913); Bancroft, Brit. Assoc. Report 1918, 2.

ein Konzentrationsbereich bestehen, in welchem sie eine disaggregierende Wirkung haben. Wird ein bloß fällender Elektrolyt zu einem Kolloid in steigenden Mengen zugesetzt (z. B. Salzsäure zu einem Goldsol), so nimmt die Geschwindigkeit der Aggregation mit der Konzentration erst rasch, dann immer langsamer zu und erreicht schließlich einen konstanten Maximalwert⁴³⁾. Wir wollen die Annahme machen, daß in diesem letzteren Bereich jede bis zu einer gewissen Grenze erfolgende Annäherung zweier Teilchen zu einer Aggregation derselben führt, daß hingegen im vorhergehenden Bereich nur ein Bruchteil der Teilchen sich so verhält. Es ist dann möglich, allein auf den Gesetzen der Brown'schen Bewegung fußend, eine mathematische Theorie der Kinetik der Aggregation zu entwickeln. Die Formeln für die Abnahme der Anzahl der Einzelteilchen (Primärteilchen) und jene für die gesamte Teilchenzahl (Primärteilchen + Aggregate) wurden experimentell verifiziert⁴⁴⁾.

Es ist:

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots = \frac{\nu_0}{1 + \beta t}$$

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + \beta t)^2}$$

Es bedeutet darin: ν_0 die ursprüngliche Anzahl der Teilchen, ν_1 die Anzahl der einfachen Teilchen nach der Zeit t , ν_2 die Anzahl der Doppelteilchen und ν_3 die Anzahl der dreifachen Teilchen nach der Zeit t , $\beta = 4\pi DR\nu_0$, D die Diffusionskonstante, R die Entfernung, bis auf welche sich die Teilchen nähern müssen, damit überhaupt eine Aggregation stattfindet.

Bezüglich der Aggregation durch Elektrolyte ist zu erwähnen, daß anorganische Ionen von gleicher Valenz in äquivalenten Mengen zugesetzt gleich stark fällend wirken⁴⁵⁾. Dies ist zum großen Teil wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß sie nahezu gleich stark adsorbiert werden. Die fällende Wirkung steigt aber sehr stark mit der Zunahme der Wertigkeit der Ionen an⁴⁶⁾. Die Konzentrationen der Ionen K^+ , Ba^{++} , Al^{+++} , die notwendig sind, um

eine gleich starke Aggregation der Teilchen eines As_2S_3 -Sols zu bewirken, verhalten sich wie $1 : \frac{1}{20} : \frac{1}{1000}$. Das dreiwertige Al^{+++} hat eine tausendmal größere Fällungskraft als das einwertige K^+ . Diese Verhältnisse stehen in enger Beziehung zum Verlauf der Adsorptionsisothermen, sind aber noch nicht völlig aufgeklärt⁴⁷⁾.

Die Aggregation kann reversibel oder irreversibel sein, das heißt in einigen Fällen ist eine Disaggregation möglich, in anderen nicht. Einige sind schwierig wieder in „Lösung“ zu bringen (z. B. Metallhydrosolen), bei anderen gelingt dies leicht (z. B. bei Schwefelhydrosolen). Gewisse Ionen bewirken nahezu immer eine irreversible, andere eine reversible Aggregation. Die Frage der irreversiblen und reversiblen Fällung steht wahrscheinlich im engen Zusammenhang mit der Frage der Hydratation der Teilchen. Jene Teilchen, die viel Wasser um sich anziehen, werden leicht wieder zerteilt. Die Wasserhüllen hindern die Teilchen vor zu inniger Aneinanderlagerung.

Die fällende Wirkung eines Elektrolyten wird oft durch Zusatz einer geringen Menge eines geeigneten, gegen Elektrolyte nur wenig empfindlichen, andersartigen Kolloids, eines sog. Schutzkolloids, weitgehend vermindert. [Zusatz von Gelatine zu Goldhydrosol]⁴⁸⁾. Die elektrische Ladung des Schutzkolloids soll in der Regel das nämliche Vorzeichen haben, wie die des zu schützenden Kolloids. Der Mechanismus der Schutzwirkung ist bis jetzt nur sehr unvollständig bekannt. Höchstwahrscheinlich vereinigen sich die Teilchen des Schutzkolloids mit denen des anderen Kolloids und die sich ergebenden Aggregate sind dann weitgehend durch jene Stabilität gegen Elektrolyte ausgezeichnet, die das Schutzkolloid charakterisiert. Kolloide von entgegengesetzter elektrischer Ladung fällen einander gegenseitig aus (z. B. negatives Sb_2S_3 und positives Fe_2O_3), vorausgesetzt, daß keines der beiden in zu großem Ueberschuß vorhanden ist, in welchem Fall keine Ausfällung stattfindet⁴⁹⁾. Dies ist offenbar ganz analog der Ionenwirkung. Derartige gegenseitige Kolloidreaktionen sind von großer Bedeutung in Natur und Industrie.

⁴⁷⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 129 (1903).

⁴⁸⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie 142.

⁴⁹⁾ Linder und Picton, Journ. Chem. Soc. 71, 568 (1897); A. Lottermoser, loc. cit.; W. Biltz, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1111 (1904); Bancroft, Journ. Phys. Chem. 18, 555 (1914).

⁴³⁾ R. Zsigmondy, Göttinger Nachr. 1917.

⁴⁴⁾ M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 129 (1917); R. Zsigmondy, Kolloidchemie 71; A. Westgren und J. Reitstötter, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 750 (1918); A. Westgren, Arkiv för kemi Stockholm 7, Nr. 6 (1918).

⁴⁵⁾ W. B. Hardy, loc. cit. u. Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 385 (1900).

⁴⁶⁾ Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 431 (1882); Linder und Picton, Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895); 87, 1906 (1905).

Bei der Herstellung leicht aggregierender Kolloide wird zum Zwecke der Erhaltung der primären Struktur häufig ein Schutzkolloid zugesetzt. So werden die Teilchen eines in Gegenwart einer kleinen Menge eines Schutzkolloids gebildeten Metallsols selbst dann noch auseinandergehalten, wenn dieses zur Trockene eingedampft wird. Die Trockensubstanz kann dann in Wasser wieder gelöst werden, ohne daß merkliche Strukturänderungen erfolgen [z. B. die Handelspräparate des kolloiden Silbers]⁵⁰⁾.

Eine, früher etwas überschätzte Strukturänderung in kolloiden Lösungen mit relativ leicht löslichen Teilchen ist das Wachstum der größeren Teilchen auf Kosten der kleineren⁵¹⁾. In einer Suspension von Kalziumsulfat ist diese Strukturänderung deutlich sichtbar, in dem viel schwerer löslichen Bariumsulfat geht dieser Prozeß außerordentlich langsam vor sich⁵²⁾. Früher wurde die Aggregation, insbesondere die irreversible häufig als Kristallisation angesprochen. In irreversiblen Aggregaten, wie in komprimierten Pulvern, finden allmähliche Assoziations- und Kristallisationserscheinungen statt, die die Struktur des Systems weitgehend verändern (z. B. Silberkristalle in Sedimenten von Silberkolloiden).

Prozesse letzterer Art spielen namentlich in gelatinisierten Kolloiden eine große Rolle. Ueberhaupt finden in Gelen sehr mannigfaltige Strukturänderungen mit ihren Begleiterscheinungen statt. Wird das Gel der Kieselsäure allmählich seines Wassergehalts beraubt, so durchläuft es eine Reihe scharf voneinander geschiedener Zustände⁵³⁾. Die Natur dieser Vorgänge ist noch unbekannt. Das Gelatinegel besteht wahrscheinlich aus Teilchen von hohem und einer Flüssigkeit von geringem „Trockengehalt“. Bei der Solbildung wird angenommen, daß Wasser von der Flüssigkeit auf die Teilchen übergeht und die Teilchenverbände dabei getrennt werden; bei der Gelbildung verlieren die Teilchen Wasser⁵⁴⁾.

Bei der Untersuchung der Strukturänderungen und der Eigenschaften der sekundären Sole und Gele verwenden wir in weitem Ausmaße die gleichen Methoden wie bei der Untersuchung der Sole.

⁵⁰⁾ C. Paal, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 2224 (1902).

⁵¹⁾ W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 496 (1900); Hullet u. Allen, Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 667 (1902).

⁵²⁾ Sven Odén, Arkiv loc. cit.

⁵³⁾ J. M. van Bemmelen, Die Absorption.

⁵⁴⁾ Vgl. E. Hatschek, Physics and Chemistry of Colloids 54.

Die Aggregation kann mit Hilfe des Ultramikroskops, mittelst Sedimentationsbeobachtungen, mittelst Messungen der Lichtabsorption, der Doppelbrechung im magnetischen und elektrischen Feld und der Viskosität untersucht werden. Die zuverlässigste Methode besteht natürlich im direkten Auszählen der Teilchen im Ultramikroskop. Es ist aber nicht immer möglich, diese Zählungen auszuführen. Die Viskosität ist, namentlich bei organischen Kolloiden, ein sehr empfindlicher Indikator für Strukturänderungen. Die bei der Viskositätsmessung eines aggregierenden Kolloids erhaltenen Werte sind jedoch im hohen Maße von dem Strömungszustande des Systems und mithin von der verwendeten Messungsmethode abhängig. Der mikroskopische Aggregationsvorgang ist von der Bildung eines makroskopischen Netzwerkes begleitet, dessen mechanische Widerstandskraft in beträchtlichem Ausmaße die vom Experimentator gemessene Viskosität bestimmt. Die Aggregation kann zur Bildung mehr oder weniger unsymmetrischer Teilchen führen, wie dies aus der Untersuchung der Aenderung der Doppelbrechung eines Sols im magnetischen Feld während der Aggregation hervorgeht.

Die Untersuchung der Gelstruktur ist sehr schwierig⁵⁵⁾. Die Teilchen der meisten Gele unterscheiden sich optisch nur sehr wenig vom umgebenden Medium, so daß das Ultramikroskop meist nicht geeignet ist, die primären Teilchen zur Sichtbarkeit zu bringen⁵⁶⁾. Ueberdies sind sie häufig so nahe aneinander gedrängt, daß sie optisch voneinander nicht unterschieden werden können. Andererseits waren wir imstande, die makroskopischen Eigenschaften der Gele in chemischer und physikalischer Hinsicht zu untersuchen. Die elastischen Gele, insbesondere Gelatine, Kollodium, Zelluloid, Kautschuk usw., spielen in der Industrie eine große Rolle und ihre Erforschung ist aus diesem Grunde von großer Bedeutung⁵⁷⁾.

⁵⁵⁾ O. Bütschli, Untersuchungen usw. (Heidelberg 1900); W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 326 (1900); Wo. Pauli, Der kolloide Zustand und die Vorgänge in der lebenden Substanz (Braunschweig 1902).

⁵⁶⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie 104; W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 125 (1911).

⁵⁷⁾ H. Rodewald, Zeitschr. f. physik. Chem. 24, 193 (1897); R. E. Liesegang, Chemische Reaktionen in Gallerten (Düsseldorf 1898); E. Posnjak u. H. Freundlich, Kolloidchem. Beih. 3, 417 (1912); E. Hatschek, Physics and Chemistry of Colloids 63; Brit. Assoc. Report 1918, 21.

Emulsionen und Emulgierung.

Prof. F. G. Donnan, C. B. E., F. R. S., eröffnete in dieser Sektion die Diskussion über diesen Gegenstand.

Emulsionen können als Systeme definiert werden, in welchen eine Flüssigkeit in einer zweiten in Form kleiner Kügelchen dispergiert ist.

Verdünnte Emulsionen können durch langanhaltendes Schütteln von reinen, flüssigen Kohlenwasserstoffen mit reinem Wasser in Quarzgefäßen hergestellt werden. Derartige Emulsionen besitzen oft einen hohen Grad von Stabilität, der der Bildung einer, das Zusammenfließen der Teilchen hindernden, elektrischen Doppelschicht zugeschrieben werden muß. Solche Emulsionen zeigen, angenähert, alle charakteristischen Eigenschaften der Suspensionskolloide. Untersuchungen haben gezeigt, daß die Grenzflächenpotentialdifferenz und die ihr entsprechende Stabilität der Emulsion durch positive und negative Ionen sowie entgegengesetzt geladene Kolloide in gleicher Weise beeinflusst wird wie bei entsprechend geladenen Suspensoiden.

Die Emulgierung wird durch die Anwesenheit einer dritten Substanz, die eine Schutzhülle oder -membran um die Kügelchen der dispergierten Flüssigkeit bildet, sehr gefördert. Derartige Substanzen müssen immer dann verwendet werden, wenn es sich darum handelt, Emulsionen in stärkeren Konzentrationen herzustellen. Stoffe, welche die Grenzflächenspannung herabsetzen und daher die Tendenz zeigen, sich an oder in der Grenzfläche zu konzentrieren, wie etwa die Seifen, wirken als ausgezeichnete Emulgentien. Ebenso fördern viele kolloide Substanzen wie Gummi, Gelatine usw., die Emulgierung und finden daher weitgehende praktische Verwendung.

Pickering verwendete basische Salze von Kupfer, Eisen usw. als emulgierende Agentien und selbst Substanzen wie Ruß und Lampenschwarz wurden in manchen Fällen mit Erfolg verwendet. Die Erscheinungen der Grenzflächenadsorption und -konzentration mit der sie begleitenden Bildung schützender Häutchen und Membranen spielen eine sehr große Rolle bei der Bildung und Stabilisierung der meisten Emulsionen, wenn auch Einflüsse, die auf die elektrische Doppelschicht und die elektive Adsorption von Ionen zurückzuführen sind, nicht vernachlässigt werden dürfen.

Eine Zeitlang dachte man, daß das enge Nebeneinanderbestehen gleicher Kügelchen der Flüssigkeitsmenge, die in einer anderen emulgiert werden kann, eine obere Grenze setzen würde. Spätere Arbeiten zeigten, daß dies nicht der Fall ist. Sehr interessant ist die „Umkehrung“ einer Emulsion, d. h. der Austausch der Rolle der dispergierten Flüssigkeit mit der kontinuierlichen Phase bei weiterem Zusatz der ersteren. Diese plötzliche Aenderung des Emulsionstypus kann leicht durch plötzliche Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit erkannt werden. Bei Emulsionen von Kohlenwasserstoffen und fetten Oelen in Wasser mit Hilfe von Seife zeigte sich, daß die Lage des Umkehrungspunktes und die Natur der als Dispersionsmittel fungierenden Flüssigkeit zum Teil von den Elektrolyten bestimmt wird. Zwei- und dreiwertige Kationen haben die Tendenz, das Oel zum Dispersionsmittel, einwertige Kationen und besonders Alkalihydroxyde es zur dispersen Phase zu machen. Die diese Erscheinungen beherrschenden physikalischen Faktoren sind noch nicht vollständig aufgeklärt.

Die Untersuchung der Emulsionen hat viel Licht auf die Erscheinungen in kolloiden Systemen geworfen, wenn auch die bedeutendere Größe der dispersen Teilchen und die entsprechende verminderte Intensität der Brown'schen Bewegung, selbst die feinsten Emulsionen, in vielen wichtigen Beziehungen von den kolloiden Systemen scheidet.

Kolloidchemische Probleme in der Margarineindustrie.

Von William Clayton, M. Sc.

a) Faktoren, welche vom Grade und der Art der beim Mischen verwendeten Bewegung abhängen. — Margarine ist ein Ersatzmittel für Butter, in welchem gewisse tierische und pflanzliche Fette und Oele die Stelle des Butterfettes vertreten. Die Oele und

Fette werden in bestimmten, von der Qualität des gewünschten Endproduktes abhängigen Mengenverhältnissen zusammengeschmolzen und mit gesäuerter Milch durch Schütteln emulgiert. Die Emulsion wird nun, entweder mittelst eis- kalter Wasserstrahlen oder durch Fließen über

gut gekühlte Drehtrommeln, rasch abgekühlt und das gewonnene Produkt in jedem Falle mit geeigneten Knetvorrichtungen bis zur Erreichung der Konsistenz und Beschaffenheit von Butter bearbeitet.

Die Margarinefabrikation bietet in mehrfacher Hinsicht ein ausgezeichnetes Feld für kolloidchemische Untersuchungen und zwar insbesondere für solche an sowohl festen als flüssigen Emulsionen. Ueber feste Emulsionen, wie Butter und Margarine, ist praktisch eigentlich nichts veröffentlicht worden und was flüssige Emulsionen anlangt, so hat sich die Praxis der Margarinefabrikation mehr an empirische Regeln als an die Ergebnisse der physikalischen Chemie gehalten.

Im folgenden wollen wir uns mit folgenden drei Hauptpunkten der Margarinefabrikation beschäftigen: 1. Mit den Faktoren, welche von dem Grade und der Art der beim Mischen verwendeten Bewegung, 2. mit solchen, welche von den verwendeten pflanzlichen und tierischen Fetten und Oelen und 3. mit solchen, welche vom Wasser, der Milch und anderen verwendeten Zusätzen abhängig sind.

Die Hauptsache bei der Herstellung einer Margarine von butterartiger Beschaffenheit ist die Herstellung einer stabilen und entsprechend phasigen Emulsion, die 77—84 Proz. Fett und 23—16 Proz. Wasser (Milchserum) enthält. Die verwendete Milch hat eine Temperatur von 7° C. Vor dem eigentlichen Kühlen wird die Emulsion auf 24° C abgekühlt, wodurch eine dicke, rahmartige Emulsion von sehr vermehrter Stabilität erhalten wird. Die größere Stabilität ist auf die Erhöhung der Viskosität zurückzuführen²⁾. Zweck der Kühlung ist es nun, den erreichten feinen Zerteilungszustand der Emulsion zu fixieren und beim Ueberführen in den festen Zustand zu erhalten. Jedes „Brechen“ der Emulsion würde zu nichtemulgiertem Fett und damit zu einer unbefriedigenden Beschaffenheit des Endproduktes führen.

In der Margarineindustrie werden zwei Typen von Emulgierungsmaschinen allgemein verwendet. Die erste Type besteht im wesentlichen aus einem mit einem Mantel versehenen Behälter; durch Zirkulation von heißem und kaltem Wasser kann die Temperatur geregelt werden. Zuerst wird Milch in den Behälter eingelassen und dann langsam die Oelmischung

eingeführt, wobei z. B. mittelst eines Rührwerkes von rasch rotierenden Platten eine ständige Bewegung unterhalten wird.

Es ist von ganz wesentlicher Bedeutung, daß das Oel in die Milch rinnt und nicht umgekehrt³⁾. Auf diese Weise wird eine fein zerteilte Emulsion vom „Oel-in-Wasser“-Typus erhalten, die beim Abkühlen auf 24° C (unter beständigem Rühren) einen bemerkenswerten Grad von Beständigkeit erlangt. Je langsamer das Oel zuläuft, um so bessere Resultate erhält man.

Befindet sich aber das Oel im Behälter und läßt man die Milch einlaufen, so erhält man eine Emulsion vom Typus „Wasser-in-Oel“. Dasselbe erreicht man, wenn beide Phasen (etwa 80 Proz. Oel und 20 Proz. Milch) gleichzeitig ohne Durchmischen in den Behälter kommen und nun erst das Rührwerk in Tätigkeit gesetzt wird. Eine derartige Emulsion ist jedoch nicht stabil. Sobald die Rührbewegung eingestellt wird, erfolgt eine Trennung in Schichten, denn die Natur der anwesenden emulgierenden Agentien, d. h. der Milchkolloide, erfordert das entgegengesetzte phasige System. Natürlich kann durch irgendeine der in der Margarineindustrie üblichen Kühlmethoden auch dieses „Wasser-in-Oel“-System „fixiert“ werden, aber auch dann sind die erhaltenen festen Emulsionen von wenig befriedigender Beschaffenheit.

Die zweite Type der Emulgiermaschinen bezweckt eine kontinuierliche Herstellung von Emulsionen bei gleichzeitiger Ersparnis von Raum, Zeit und Kraft. Bei diesen fließen Oel und Milch gleichzeitig in eine Kammer mit Thermoregulation, wo durch eine entsprechende Rührvorrichtung die innige Mischung der Flüssigkeiten bewirkt und aus welcher die so gebildete Emulsion im kontinuierlichen Strome abfließt⁴⁾. Es ist ohne weiteres klar, daß bei dieser Methode die Freiheit der Kontrolle der physikalischen und mechanischen Faktoren nicht in dem Maße gewährleistet wird, wie bei der zuerst erwähnten älteren Methode. Nach meiner Erfahrung kann selbst bei Einhaltung der rein chemisch-physikalischen Vorbedingungen verschiedene mechanische Behandlung sowohl eine Emulsion vom „Oel-in-Wasser“-Typus als

³⁾ Blichfeldt, Eng. Pat. 4505 (1912).

¹⁾ W. Clayton, Theory of Emulsions and Margarine Churning (Margarine Journal 2, 13, 503 1920).

²⁾ Hillyer, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 513 (1903).

⁴⁾ Wohlbekannte Typen kontinuierlicher Emulgiermaschinen: Schröder, Eng. Pat. 25404 (1905); Deutsch. Pat. 309717 (1917); Risberg, Eng. Pat. 25890 (1907); Silkeborg, Eng. Pat. 4657 (1914); Blichfeldt, Eng. Pat. 18048 (1914); Leitch, U. S. Pat. 1266501 (1918).

eine vom „Wasser-in-Oel“-Typus liefern. Mitunter kann der Durchgang einer Margarineemulsion vom „Oel-in-Wasser“-Typus, durch einen kontinuierlichen Rührkessel (in welchem Scheiben mit einer Umdrehungszahl von 1500 pro Minute eine heftige Bewegung bewirken), den Emulsionstypus vollständig umkehren. Wahrscheinlich spielen bei derartigen Umkehrungen Volumsfaktoren eine bedeutende Rolle.

Die Natur der festen Margarineemulsion kann durch Sudanfärbung und mikroskopische Untersuchung⁵⁾ oder mittelst der Brigg'schen⁶⁾ Methode festgestellt werden; bei letzterer wird ein kleines Stück Margarine in Baumwollsaamenöl bei 15° C eingebracht; Margarine vom „Wasser-in-Oel“-Typus löst sich darin langsam auf, während der entgegengesetzte Typus unverändert bleibt. Vom Verfasser⁷⁾ wurde auch eine elektrische Methode vorgeschlagen, ausgehend von dem Gedanken, daß eine Emulsion vom „Oel-in-Wasser“-Typus eine geringe Leitfähigkeit haben müsse, während der „Wasser-in-Oel“-Typus praktisch nicht leitend sein dürfte. Daß diese Methode tatsächlich angängig ist, haben kürzlich Sherrick⁸⁾ und Bhatnagar⁹⁾ gezeigt.

Die Wirkungen verschiedener Bewegungsarten und ihrer Intensität auf eine Mischung von Oel und einer wässerigen Phase verdienen eine stärkere Beachtung, als ihnen bisher gewidmet wurde. Zweifelsohne kann durch Bewegung eine Emulsion sowohl gebildet als „gebrochen“ werden. So fand Sheppard¹⁰⁾ bei der Emulgierung von Nitrobenzol in Schwefelsäure, daß „die Deemulgierung durch langsames Schütteln, in einigen Fällen sogar durch bloße Vibration beschleunigt wurde, während etwas rascheres Schütteln zur Wiederemulgierung und Bildung eines stabilen Systems führte“. Der Einfluß der Vibration wurde auch von Ayres erwähnt¹¹⁾, welcher auch ein Beispiel einer Emulsion anführt, die so stabil war, daß sie der Trennung in einer Zentrifuge Widerstand leistete, hingegen durch die Vibration, der sie beim Eisenbahntransport ausgesetzt war, deemulgiert wurde.

Im allgemeinen trachtet man die Mischungen (von Milch und Oel) möglichst heftig zu rühren. Eine derartige Bewegung führt, so wird behauptet, zur Bildung sehr kleiner Kügelchen, was für die Erreichung einer stabilen Emulsion höchst wünschenswert ist. Eine empirische Grenze ist demnach nur für den Grad der Rührung der Emulsion gegeben. Für jede Type von Emulguermaschinen dürfte ein Optimum des Bewegungsgrades möglich sein, das die Bildung eines sehr stabilen Systems begünstigt.

Schütteln ist eine unvollkommene Methode der Emulgierung, da mit dem Fortschreiten der Emulgierung die zerteilende Wirkung zwischen den relativ schweren und leichten Teilchen immer schwächer wird, während diese doch vergrößert werden sollte. Briggs¹²⁾ zeigte kürzlich, daß „intermittierendes Schütteln weitaus wirksamer ist als ununterbrochene Bewegung“, und daß „intermittierendes Schütteln sechshundert-, ja auch tausendfach wirksamer sein kann als ununterbrochene, gleichmäßig heftige Bewegung“. Aus seinen Ergebnissen würde hervorgehen, daß der ideale Emulgierungsprozeß ein solcher wäre, bei dem die disperse Phase möglichst vollständig zerteilt werden würde, das kontinuierliche Medium aber möglichst ungeteilt bliebe. Es scheint mir, daß kontinuierliches Schütteln gleich gute Resultate wie intermittierendes liefern würde, wenn man Sorge dafür trüge, die emulgierten Anteile kontinuierlich zu entfernen, so daß die Energie des Schüttelns sich auf den zurückbleibenden Rest konzentrieren könnte.

b) Faktoren, welche von den verwendeten Fetten und Oelen abhängen. — Die festen, in der Margarineindustrie verwendeten Fette sind Stearin (Schm.-P. = 50° C), Rindsfett (48° C), Olein (30° C), Schweinefett (33° C), Palmkernöl (28° C) und Kokosnußöl (25° C), während als flüssige Fette Baumwollsaamen-, Arachis-, Soya-, Rüb-, Sesamöl usw. Verwendung finden. Eine Margarinemischung kann drei bis sechs dieser Fette in solchen Proportionen enthalten, daß ein Schmelzpunkt von ca. 26° resultiert.

Zum Zwecke der Feststellung, ob diese verschiedenen Komponenten gleich leicht emulgierbar sind oder ob es möglich wäre, durch geeignete Wahl bestimmter Oele und Fette eine Margarinemischung zu erhalten, die leichter Emulsionen von größerer Stabilität als gewöhn-

⁵⁾ T. B. Robertson, Koll.-Zeitschr. **7**, 7 (1910).

⁶⁾ Briggs, Journ. Phys. Chem. **19**, 478 (1915).

⁷⁾ W. Clayton, Brit. Assoc. Kolloid Reports **2**, 114 (1918); J. S. C. I. **38**, 113–118 T (1919).

⁸⁾ Sherrick, Journ. Ind. Eng. Chem. **12**, 135 (1920).

⁹⁾ Bhatnagar, Journ. Chem. Soc. 1920, 542.

¹⁰⁾ S. E. Sheppard, Journ. Chem. Chem. **23**, 634 (1919).

¹¹⁾ Ayres, Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 678 (1916).

¹²⁾ J. F. Briggs, Journ. Phys. Chem. **24**, 120 (1920).

lich ergibt, wurden eigene Versuche ausgeführt. Mit Hilfe der Donnan'schen Tropfpipette wurden mit verschiedenen Oelen und Fetten bei verschiedenen Temperaturen zahlreiche Tropfenzahlbestimmungen gegen Wasser ausgeführt¹³⁾.

Zunächst wurde beobachtet, daß in den Tropfenzahlen dieser Oele und Fette z. B. bei 35° gegen reines Wasser nur geringe Differenzen bestehen. Folgende Zahlen wurden wiederholt erhalten:

Palmkernöl . . . 74	Schweinefett . . . 59
Butterfett . . . 71	Olein . . . 66
Baumwollsamensöl . 65	Arachisöl . . . 66
Kokosnußöl . . . 61	Soyabohnensöl . . 68

Die Wirkung der freien Fettsäuren in genußfähigen Oelen ist gering. Viele Proben flüssiger Oele mit einem freien Fettsäuregehalt von 0,05 — 0,5 Proz. (Oelsäure) lieferten die normalen Zahlen. Die untersuchten Kokosnußöle und Palmkernöle hatten einen Gehalt an freier Fettsäure (wie Laurinsäure) von 0,05—0,08 Proz. Ein Kokosnußöl, das noch nicht so weit gereinigt war wie das gewöhnliche, genußfähige, bei der Margarineerzeugung verwendete Öl und das einen deutlichen Kokosnußgeruch besaß, hatte einen Gehalt von 1,85 Proz. an freier Laurinsäure und die Tropfenzahl bei 35° betrug 73 an Stelle der normalen Zahl 61.

Wirkung der Temperatur auf die Tropfenzahl.

	Grad C	Tropfen
Arachisöl gegen Wasser . . .	25,5	66
	46,0	65
	50,0	64
Baumwollsamensöl gegen Wasser	27,5	65
	35,0	65
	50,0	63
Kokosnußöl gegen Wasser . . .	30	69
	35	61
	50	65
Palmkernöl gegen Wasser . . .	30	73
	35	74
	50	61
Soyabohneimehl gegen Wasser .	35	68
	50	68,5
Schweinefett gegen Wasser . . .	35	59
	50	66
Olein gegen Wasser	35	66
	50	69

Die Temperatur hat keinen bedeutenden Einfluß auf die Grenzflächenspannung, was in

Uebereinstimmung mit den Ergebnissen Meunier's und Maury's¹⁴⁾ ist, obwohl dieselben mit ganz anderen Oelen arbeiteten.

Brunnenwasser lieferte dieselben Resultate wie destilliertes.

c) Faktoren, die vom Wasser, der Milch und anderen Zusätzen abhängen. — Es ist üblich, der Margarine während des Schlußstadiums der Mischung Salz zuzusetzen. Bei Verwendung der vom Autor erfundenen Maschine zur kontinuierlichen Margarineerzeugung¹⁵⁾ wird das Salz in Lösung während der Emulgierung zugesetzt. Tropfenzahlbestimmungen lehren, daß NaCl die Dispersion von Fetten und Oelen in Wasser befördert. So ergab bei 35° C:

Kokosnußöl:		Butterfett:	
in Wasser	61 Tropfen	in Wasser	72 Tropfen
„ 1 Proz. NaCl	65,5 „	„ 1 Proz. NaCl	80 „
„ 2 „ NaCl	70 „	„ 2 „ NaCl	84,5 „
„ 3 „ NaCl	74 „	„ 3 „ NaCl	87,5 „

Bei einer 13 prozentigen NaCl-Konzentration (die Konzentration bezogen auf die wässrige Phase) wurden keine Tropfenzahlen mehr bestimmt, da die Tropfen wurstförmige Form annehmen.

Die Erklärung, warum NaCl, welches Emulsionen von Öl in Seifenlösungen „bricht“, die Dispersion in reinem Wasser begünstigt, scheint darin zu liegen, daß infolge überwiegender Adsorption von Cl⁻-Ionen an der Öl-Wassergrenzfläche Aetznatron gebildet wird, welches mit den freien Fettsäuren des Oels eine Seife bildet. Es wurden zwei Proben von Kokosnußöl bei 35° C untersucht. Die eine hatte einen freien Fettsäuregehalt von 0,07 Proz., die andere von 1,85 Proz. In einer einprozentigen NaCl-Lösung lieferten sie Tropfenzahlen von 65,5 bzw. 79. Versuche in der Praxis haben auch tatsächlich ergeben, daß Salze (in einer Konzentration von 2 Proz. bezogen auf die gesamte Margarine oder 13 Proz. bezogen auf die wässrige Phase) tatsächlich die Emulgierung fördern.

Häufig werden bei der Margarinefabrikation zur Milch und zum Öl emulgierende Agentien zugesetzt und es bestehen auch zahlreiche Patente für derartige Zusätze, wie Eidotter, Lezithin, Gelatine, Glycerin, Albumin usw. Ausgezeichnet ist in dieser Beziehung die Wirkung von Gelatine. Palmkernöl liefert in Wasser bei 30° C eine Tropfenzahl von 73, in 1 Proz.

¹⁴⁾ Meunier u. Maury, Collegium 1910, 277, 285.

¹⁵⁾ W. Clayton u. Nodder, Eng. Pat. 147257 (1920).

¹³⁾ W. Clayton, Margarine (Longmans) 1920, 36.

Gelatinelösung eine solche von 120. Zwei Oelproben bei 25° C ergaben folgende Zahlen:

Baumwollsaamenöl:		
in Wasser	66 Tropfen	
„ 0,25 Proz. Gelatine	124	„
„ 0,50 „ „	137	„
„ 1,0 „ „	143	„
„ 2,0 „ „	149	„
„ 3,0 „ „	149,5	„
„ 4,0 „ „	150	„

Arachisöl:		
in Wasser	66 Tropfen	
„ 0,5 Proz. Gelatine	140	„
„ 1 „ „	148	„
„ 2 „ „	155	„
„ 3 „ „	163	„

Die graphische Darstellung für Baumwollsaamenöl zeigt eine maximale Wirkung bei 3 Proz. angedeutet; jedoch bedarf dies noch weiterer Untersuchung.

Es ist klar, daß noch eingehende Untersuchungen nötig sind, ehe unsere Kenntnis der Margarineemulsion eine vollständige sein wird. Diese dürfte das komplizierteste Emulsionssystem

der industriellen Praxis vorstellen. Die Oele und Fette werden (von Spezialfällen, z. B. „Pastetenmargarine“, abgesehen) nicht mit bloßem Wasser, sondern mit Milch emulgiert und diese Milch wird mittelst Milchsäurebakterien künstlich angesäuert. In einer solchen Milch sind daher Milchsäure, Milchkolloide, Laktose und feste Klümpchen von Kasein enthalten. Welches die Wirkung dieser Substanzen auf die Emulsion ist, wird Aufgabe künftiger Untersuchungen sein.

Vorläufige Untersuchungen haben ergeben, daß Milchsäure eine schwach dispergierende Wirkung, Laktose eine ausgesprochenere Wirkung im gleichen Sinne besitzt. So ergab Kokosnußöl gegen Wasser bei 30° eine Tropfenzahl von 69, gegen 1 Proz. Laktoselösung eine solche von 116. Eine derartiges Resultat ist ganz unerwartet und erfordert nähere Untersuchung.

Zum Schluß danke ich der Firma Calder's Margarine Co., Ltd. (Liverpool) für die Gewährung jeder Förderung bei Ausführung meiner Versuche.

Phasenumkehr in Emulsionen und Fällung in Suspensoiden durch Elektrolyte.

Von Shanti Swarupa Bhatnagar^{*)}.

F. G. Donnan¹⁾ zeigte schon im Jahre 1899 die zwischen Emulsionen und kolloiden Lösungen bestehende Aehnlichkeit. Weitere Arbeiten von Ellis²⁾ und Lewis³⁾ haben bestätigt, daß neutrale Oelemulsionen sich wie typische Suspensionskolloide verhalten. Die Forschungen Hatschek's⁴⁾ über den Elektrolyteinfluß auf Emulsionen, deren disperse Phase und Dispersionsmittel die gleiche Dichte hatten, zeigen abermals die Aehnlichkeit. Es wurde jedoch gefunden, daß die neutralen Oelemulsionen auf Elektrolyteinwirkungen nicht besonders empfindlich sind.

Was die Studien über die Elektrolyteinwirkungen in Seifenemulsionen betrifft, so wurden sie, da letztere niemals frei von Elektrolyten sind, von verschiedenen Forschern mit Zurückhaltung betrachtet. Soweit es dem Autor bekannt ist, wurde die einzige diesbezügliche

Arbeit von Clowes⁵⁾ geliefert. Die Untersuchungen sind jedoch auf eine besondere Art von Emulsionen beschränkt und die Genauigkeit der quantitativen Daten ist, wie er selbst sagt, nur annähernd, da die Bestimmung des Umwandlungspunktes einer Oel-Wasseremulsion in eine Wasser-Oelemulsion sehr schwierig ist.

Es sind zwei Methoden zur Bestimmung der Emulsionsart in Verwendung: Die „Farbindikator“-Methode von Robertson und die Tropfenmethode von Briggs. Bei der ersteren wird ein öllöslicher Farbstoff, wie Sudan III, verwendet. In einer Emulsion von Oel in Wasser bleibt dann die Farbe mit den Oelpartikelchen verbunden, während in einer Emulsion von Wasser-in-Oel das Dispersionsmittel gefärbt ist und in beiden Fällen eine mikroskopische Prüfung die Art der Emulsion erkennen läßt. — Diese Methode wurde von Newmann⁶⁾ als ungenügend bezeichnet und es ist auch wahrscheinlich, daß durch die Anwesenheit von Substanzen, wie Sudan III, der

^{*)} Uebersetzt von Franz Sekera (Wien).

¹⁾ F. G. Donnan, Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 42 (1899).

²⁾ R. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. **78**, 321 (1911).

³⁾ W. C. M. C. Lewis, Koll.-Zeitschr. **4**, 211 (1909).

⁴⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **9**, 159 (1911).

⁵⁾ Clowes, Journ. Phys. Chem. **20**, 445 (1916).

⁶⁾ F. Newmann, Journ. Phys. Chem. **18**, 34 (1914).

Charakter und die Stabilität einer Emulsion gestört werden und die Genauigkeit quantitativer Daten vermindert wird. Daß solche Zweifel berechtigt sind, ist vielfach nachgewiesen worden durch die Beobachtungen von Clowes⁷⁾, der merkliche Wirkungen organischer Verunreinigungen auf die Teilchengröße in Emulsionen feststellen konnte.

Die Tropfenmethode von Briggs beruht auf der Tatsache, daß eine Emulsion durch Hinzufügen des Dispersionsmittels beliebig verdünnt werden kann, daß dies aber nicht durch Zusatz der dispersen Phase möglich ist.

Diese Methode leidet an dem Nachteil, daß ein einzelner Tropfen einer Emulsion nicht immer das Bild derselben richtig wiedergibt und wenn größere Mengen der Emulsion mit einer größeren Menge Oel oder Wasser geschüttelt werden, die Bestimmung der Emulsionsart ungemein schwierig ist.

Außer diesen angeführten Mängeln schlägt die Methode ganz fehl, wenn es sich um die präzise Bestimmung des kritischen Punktes handelt; sie ist daher für das Studium der Einwirkung von Elektrolyten und anderer Substanzen ganz ungeeignet. Um über die Elektrolyteinwirkung auf Seifen- oder Oelemulsionen richtige quantitative Daten zu erhalten, wurde vom Autor eine elektrische Methode ausgearbeitet, über deren Einzelheiten bereits berichtet wurde⁸⁾.

Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Tatsache, daß eine Emulsion vom „Oel-in-Wasser“ (speziell Seifenlösungen) ein plötzliches Sinken der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, sobald durch die Einwirkung des Elektrolyten der umgekehrte Zustand erreicht ist.

Die Anwendung alkalischer Lösungen und freier Fettsäuren führt, wie die Clowes'sche Methode zeigt, zu unbefriedigenden Resultaten, wenn es sich um wiederholte Beobachtungen handelt. Wenn verdünnte Lösungen von Alkali verwendet werden, so bleibt ein verhältnismäßig großer Teil freier Fettsäure unneutralisiert, außerdem wird das System durch die Anwesenheit freien Alkalis oder freier Fettsäure komplexer Natur. Außerdem wurde gefunden, daß Alkali und Säuren auf den Dispersitätsgrad der Emulsion Einfluß nehmen. Um übereinstimmende und vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden reine Seifenlösungen verwendet.

⁷⁾ Clowes, Journ. of Phys. Chem. **20**, 445 (1916).

⁸⁾ S. S. Bhatnagar, Journ. Chem. Soc. **117**, 542 (1920).

Es muß bemerkt werden, daß beim Schütteln und in der Form und Größe der Gefäße identische Bedingungen einzuhalten sind⁹⁾. Eine große Anzahl von Elektrolyten wurde in die Untersuchung einbezogen. Die nachstehende Tabelle enthält einige Einzelheiten.

Versuche mit Elektrolyten.

Volumen der Oelphase = 10 ccm,

Volumen der Wasserphase = 10 ccm.

Tabelle I. Seife: Kaliumoleat.

Seifenkonzentration in Millimol	Bariumnitrat in Millimol	Ca(N O ₃) ₂ in Millimol	Konzentration von Pb(N O ₃) ₂ in Millimol	Cr ₂ (S O ₄) ₃ in Millimol	Al ₂ (S O ₄) ₃ in Millimol
0,080	0,0199	0,020	0,0198	0,017	0,014
0,10	0,0251	0,027	0,0252	0,019	0,017
0,151	0,041	0,042	0,04	0,028	0,025
0,162	0,044	0,044	0,044	0,03	0,027

Tabelle II. Seife: Natriumstearat.

Seifenkonzentration in Millimol	Ca(N O ₃) ₂ in Millimol	Al ₂ (S O ₄) ₃ in Millimol	Cr ₂ (S O ₄) ₃ in Millimol
0,09	0,020	0,015	0,016
0,12	0,028	0,020	0,023
0,16	0,045	0,028	0,029
0,2	0,050	0,03	0,032

Tabelle III. As₂S₃-Sol¹⁰⁾.

Lithiumchlorid	Wahrnehmbare Veränderung nach	Al ₂ (S O ₄) ₃ -Konzentration	Wahrnehmbare Veränderung nach
N/10	7 Minuten	N/2000	9 Minuten
N/9	5 „	N/10000	ca. 1 Minute
N/8	3 „	—	—
N/7	Wenige Sek.	N/9000	5 Sekunden
Bariumchlorid	—	—	—
N/700	15 Minuten	—	—
N/600	Wenige Sek.	—	—

Tabelle IV.

Reihenfolge der Kationen in Bezug auf ihre fällende Wirkung auf verschiedene Suspensoide:

Gold¹¹⁾: Al>Ba, Sr>Ca>Hg>H>Cs>Rb>K>Na>Li
 Platin¹²⁾: Al, Pb>Ba>K>Na
 Kupferferrozyanid¹³⁾: Al>Ba>H>Cs>Rb>K>Na>Li
 Preuß. Blau¹⁴⁾: Fe, Cr, Al>Ba>H>Cs>Rb>K>Na>Li
 Silber¹⁵⁾: Al>Ba, Sr, Ca>H>Cs>Rb>K>Na>Li.

⁹⁾ S. S. Bhatnagar, Journ. Chem. Soc. **117**, 542 (1920).

¹⁰⁾ Mukherjee, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2030 (1915).

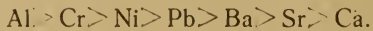
¹¹⁾ M. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 174 (1912).

¹²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 352 (1909).

¹³⁾ ¹⁴⁾ N. Pappada, Koll.-Zeitschr. **6**, 83 (1910); **9**, 136 (1911).

¹⁵⁾ N. Pappada, Gazz. chim. **42** [I], 263 (1912).

Die Tabellen I und II zeigen deutlich die Unterschiede der verwendeten Elektrolyten, die die Umkehrung der Phasen hervorrufen. Die Tabellen III und IV enthalten Angaben über die Ausfällung von Gold, Arsensulfid und anderen Solen durch Elektrolyte. Zu beachten ist die Bedeutung der Wertigkeit. In beiden Fällen sind dreiwertige Ionen wirksamer als zweiwertige. In Bezug auf ihre phasenumkehrende Wirkung können diese Elektrolyte in folgender Reihe zusammengestellt werden:



Es ist interessant, daß dieselbe Reihenfolge unter verschiedenen Umständen bei vielen Suspensionen besteht. Der Autor hat verschiedene Seifen untersucht und hat, obgleich die für die Phasenumkehr nötige Elektrolytmenge verschieden war, immer die Wirkung der Wertig-

keit und dieselbe Reihenfolge beobachten können. Zweiwertige Seifen brauchen entsprechend größere Elektrolytmengen.

Abhängigkeit der Umkehrung der Phasen durch Elektrolyte von der Verdünnung.

Um noch genauer die Aehnlichkeit zwischen der Phasenumkehrung in Emulsionen und der Ausfällung der Suspensioide durch Elektrolyte zu zeigen, war es wünschenswert, die Wirkung der Verdünnung auf die Stabilität der Emulsionen kennen zu lernen. Die Rolle der Verdünnung bei der Ausfällung von Suspensoiden wurde von Woodstraw, Mukherjee und theoretisch von Smoluchowski studiert. Die folgende Tabelle zeigt die Aenderung der Koagulationsgeschwindigkeit durch verschiedene Verdünnung (Tab. V).

Tabelle V.

Sol A enthält 17,58 Millimol As_2S_3 pro Liter. Sol B wurde durch fünffache Verdünnung und Sol C durch zehnfache Verdünnung des Sols A hergestellt. Elektrolyt: Lithiumchlorid.

Verdünnung nach der Mischung	Sol A	Sol B	Sol C
5 N/16	—	—	Koagulation nach 20 Sekunden
5 N/32	—	Koagulation nach 30 Sekunden	Koagulation nach 50 Sekunden
N/8	Augenblickliche Koagulation	Koagulation nach einer halben Stunde	Wahrnehmbare Veränderung nach 8 Minuten. Koagulation nach $2\frac{1}{4}$ Stunden
N/16	Wahrnehmbare Veränderung bei dem Mischen. Koagulation nach $11\frac{1}{2}$ Stunden nicht zu bemerken	Unmittelbar nach dem Mischen keine merkliche Veränderung	Merkliche Veränderung nach 45 Minuten

Die Resultate, die an Emulsionen erhalten wurden, weisen auf die Tatsache hin, daß je größer die Verdünnung ist, d. h. je weiter die Oeltröpfchen voneinander entfernt sind, um so größere Elektrolytmengen zur Phasenumkehr notwendig sind. Durch diese Befunde wird die Aehnlichkeit zwischen der Phasenumkehrung in Emulsionen und der Ausfällung von Suspensionen durch Elektrolyte vollauf bestätigt. Es wurden einige entsprechende Versuche mit einer natürlichen Emulsion, der Milch, angestellt, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Es ist damit bewiesen, daß auch bei der Milch im stark verdünnten Zustande größere

Mengen Säure nötig sind, um plötzliche Phasenumkehr herbeizuführen.

Tabelle VI.

Lösungsvolumen jeweils 20 ccm	Zeitpunkt der ersten Veränderung nach Hinzugabe einer bekannten Menge H_2SO_4
Reine Milch	Sofort
zweifach } verdünnt	9 Minuten 2 Sekunden
dreifach }	12 „
vierfach }	15 „ 3 „

Die eingehende Untersuchung der Elektrolyte, des Dispersitätsgrades und der Teilchendistanz führt zum Schlusse, daß der Charakter der Emulsionen als typische Suspensionskolloide

auch durch die Verwendung von Seife als stabilisierendes Agens nicht zerstört wird und letztere bloß als Schutzkolloid wirkt.

Das theoretische Interesse, das sich an dieses Problem knüpft, ist sehr groß. Der vollständige Parallelismus zwischen der Umkehr der Emulsionsphasen und der Ausfällung kolloider Suspensioide deutet an, daß in beiden Fällen dieselbe Ursache vorliegt. Ein eingehendes Studium der Emulsionen und ein Vergleich mit den zahlreich gewonnenen Daten an gut bekannten Suspensoiden (z. B. Gold, As_2S_3 usw.) wird eines Tages den Mechanismus der Koagulationsvorgänge aufdecken müssen und den Weg weisen, den eine rationelle Theorie der kolloiden Lösungen und der Emulgierung einzuschlagen hat.

Die am B. P. Paraffinöl erhaltenen Resultate führten zu folgender Aufstellung, in der die einzelnen Seifen nach ihrer Schutzwirkung geordnet sind: K-Stearat > Na-Stearat > Na- und K-Palmitat > K-Oleat > Na-Oleat. Diese Feststellung ist auch für die Waschkraft der Seifen von größter Bedeutung. Vorausgesetzt, daß das Waschwasser elektrolytfrei ist, können die

einzelnen Seifen nach ihren Wirkungen in dieselbe Reihenfolge gestellt werden. Die alte Hypothese von Chevreul, wonach die Reinigungskraft einer Seife vom Alkaligehalt abhängig ist, wird durch die neuen Forschungen Mac Bain's¹⁶⁾ ungültig. Gemäß den modernen Vorstellungen über die Waschwirkung der Seife ist diese von der Emulgierungsfähigkeit oder Schutzwirkung abhängig, derart, daß der Schmutz und Staub emulgiert wird. Für die Seifenindustrie ist ein eingehendes Studium der Emulgierung von Staub, Ruß usw. durch verschiedene Seifen von großer Wichtigkeit. Nach dieser Ansicht wird die Waschkraft beträchtlich beeinflusst durch elektrolytische Verunreinigungen des Wassers und Spuren von Ca, Ba und dreiwertigen Ionen werden für Reinigungszwecke verderblich sein, da sie die Tendenz haben, eine Umkehr in die Wasser-in-Oelemulsion herbeizuführen, die zähe ist und schwer mit Wasser ausgewaschen werden kann.

*Physikalisch-chemisches Laboratorium
University College, London.*

¹⁶⁾ Mac Bain, Jour. Soc. Chem. Ind. 37, 249 T (1918).

Prof. H. R. Procter erwähnte einige Versuche über die Oberflächenspannungserniedrigung sulfurierter Oele. Die Oberflächenspannung ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration.

E. Hatschek stellte die Bancroft'sche Erklärung der von Bhatnagar gezogenen Parallelen zwischen der Phasenumkehr in Emulsionen und der Fällung von Suspensoiden durch Elektrolyte gegenüber.

Prof. W. C. Mc. C. Lewis sprach über die Feststellung Prof. Donnan's, daß mit zwei absolut reinen Phasen eine stabile Emulsion erhalten werden konnte. Beim Vergleich der demulgierenden Kräfte der Ionen von Elektrolyten sollte als Vergleichsstandard die thermodynamische Aktivität und nicht die Konzentration herangezogen werden. Schließlich hob er die anscheinende Anomalie einer Benzolemulsion hervor, welche, obgleich positiv geladen, durch Wasserstoffionen deemulgiert werden kann.

Prof. F. G. Donnan bleibt bei seiner Ansicht über den Ursprung der elektrischen Doppelschicht in Emulsionen und die Vernichtung der Stabilität bei Zusatz von Alkali.

Prof. The Svedberg beschreibt einen interessanten Versuch bei der Emulgierung von Quecksilber, der typisch für Substanzen von hoher Oberflächenspannung ist.

S. S. Bhatnagar erwidert, daß die Bancroft'sche Erklärung den Wirkungen der Verdünnung und Dispersion nicht Rechnung trägt und er daher die von ihm gezogene Parallele vorzieht.

Die physikalischen Eigenschaften der elastischen Gele.

Die Eigenschaften von elastischen Gelen.

Von Emil Hatschek, F. Inst. P.

Die wohlbekannten Gelatinetafeln gelten als typische Vertreter jener Klasse von Kolloiden, mit welcher wir uns im folgenden beschäftigen wollen; diese Wahl erscheint zunächst mehr durch Nützlichkeitsgründe veranlaßt, denn als ein Versuch einer strengen Definition. Doch zeigen jene Systeme ganz unmittelbar zwei der charakteristischsten Eigenschaften der elastischen Gele, nämlich die Stabilität der Form, bei hohem Gehalt an Flüssigkeit (ca. 95 Proz. im erwähnten Falle) und innerhalb gewisser enger Grenzen vollkommene Elastizität.

Das Gel kann auf zwei entgegengesetzten Wegen erhalten werden: Entweder durch eine Transformation (diese kann reversibel oder irreversibel sein) eines Sols, z. B. durch Abkühlung eines Gelatinesols unter eine bestimmte Temperatur oder durch Quellung der trockenen Substanz in einer geeigneten Flüssigkeit. Praktisch zeigen alle Substanzen, aus welchen elastische Gele erzeugt werden können, die Fähigkeit zu quellen, wenn auch in sehr verschiedenem Grade. Nur gewisse Flüssigkeiten bewirken bei einer gegebenen Substanz eine Quellung und die Beziehungen zwischen der Konstitution des festen Körpers und der Flüssigkeit, welche diese Eigenschaft bedingen, sind gegenwärtig noch ganz dunkel. So quellen Gelatine und Agar (erstere ein Eiweißkörper, letzteres ein Kohlehydrat) bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, ohne sich zu lösen, wenn nicht die Temperatur einen gewissen Grad überschreitet. Vulkanisierter Kautschuk quillt, ohne sich zu lösen, in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (wie Benzol, Toluol, Xylol). Schließlich können die Vorgänge der Quellung und Dispersion oder Lösung Hand in Hand gehen, wie z. B. bei arabischem Gummi in Wasser bei Zimmertemperatur. Bei niedrigen Temperaturen geht der Lösung ein gut definierter Quellungs-zustand voraus.

Das am leichtesten herstellbare und daher am häufigsten und eingehendsten untersuchte elastische Gel ist das Gelatinegel. Durch Eingießen von Gelatinesol in entsprechende Modelle und Stehenlassen derselben nach Erstarren durch mindestens 24 Stunden hindurch (vgl. a. E. Fraas) können Körper von jeder gewünschten Form erhalten werden. Das einmal gewählte Verfahren

muß während einer Untersuchung streng beibehalten werden, da alle Eigenschaften eines Gels nicht nur von seiner Zusammensetzung, sondern in weitem Ausmaße auch von seiner Geschichte und ganz besonders von seiner „thermischen Vorgeschichte“ abhängen, d. i. von den Temperaturen und der Dauer ihrer Einwirkung, denen das Sol ausgesetzt wurde. Einige der wichtigsten Untersuchungen mögen nun kurz besprochen werden.

Elastische Eigenschaften.

Diese wurden hauptsächlich von R. Maurer¹⁾, P. v. Bjerken²⁾, E. Fraas³⁾ und A. Leick⁴⁾ untersucht. Allediese Untersuchungen sind älteren Datums und wurden mehr in der Absicht unternommen, ein Material mit sehr niedrigem Modulus und mit für Prüfung im polarisierten Lichte genügender Durchsichtigkeit zu studieren, als Aufklärungen über die Gelstruktur zu erhalten. Sowohl Maurer als Leick bestimmten das Poisson'sche Verhältnis für Gele verschiedener Konzentration und fanden es innerhalb der Fehlergrenzen bei 0,5, ein Ergebnis, das in Anbetracht des hohen Flüssigkeitsgehaltes nichts Ueberraschendes hat. Maurer untersuchte die Verlängerung von Gelzylindern von beträchtlichem Durchmesser (2,21 cm) bei geringer Belastung; die Ausdehnungen wurden mikroskopisch gemessen. Die von ihm gefundenen Werte des Modulus sind in guter Uebereinstimmung mit den von Leick gefundenen und bewegen sich von 2,42 g/qmm für 10prozentige bis zu 29,4 für 45prozentige Gele. Leick fand, daß der Modul E in grober Annäherung proportional dem Quadrat der Gelatinekonzentration ist; das Verhältnis E/c^2 variiert jedoch etwas unregelmäßig und verkleinert sich bei zunehmendem c . Alle Untersucher fanden eine Zunahme des Modulus mit Zunahme der Belastung.

Fraas untersuchte das Altern der Gele und fand, daß erst ca. 24 Stunden nach dem anscheinend vollständigen Erstarren ein konstanter Wert für den Modul erhalten werden

¹⁾ R. Maurer, Ann. d. Phys. 28, 628 (1866).

²⁾ P. v. Bjerken, ibid. 43, 917 (1891).

³⁾ E. Fraas, ibid. 53, 1074 (1894).

⁴⁾ A. Leick, ibid. (Drude) 14, 139 (1904).

konnte. Derartige Erscheinungen von Hysteresis sind in kolloiden Systemen ganz allgemein verbreitet und parallel mit der Zunahme des Modulus geht in Gelatinesolen, die bei über dem Erstarrungspunkt liegenden Temperaturen gehalten werden, eine entsprechende Zunahme der Viskosität einher. Folgende, den Fraaschen Versuchen entnommene Tabelle, möge die Größe dieser Wirkung veranschaulichen.

Zylinder aus 20prozentigem Gelatinegel.

Stunden nach Herausnahme aus der Modellform	1	2	3	4	5	6	7	24
Die durch 50 g bewirkte Dehnung	12,5	7,5	7	7	6,5	6,5	6	5

Maurer und insbesondere Leick untersuchten die Wirkung verschiedener im Wasser gelöster Stoffe auf den Elastizitätsmodul von Gelatinegele; die Ergebnisse sind vom kolloidchemischen Standpunkte besonders interessant, da sie mit den wohlbekannten Wirkungen solcher Lösungen auf andere Eigenschaften des Systems, wie maximale Quellung, Erstarrungspunkt des Sols usw., in Einklang gebracht werden können. Leick findet, daß der Zusatz verschiedener Chloride den Modulus herabsetzt, Natriumsulfat keine Wirkung hat, Rohrzucker und Glycerin hingegen ihn beträchtlich erhöhen. Chloride vermindern desgleichen die Viskosität und den Erstarrungspunkt des Sols, während Glycerin und Rohrzucker (wie im allgemeinen alle Hydroxylgruppen enthaltenden Substanzen) beide Konstanten erhöhen.

Die Elastizität der Gele ist nur für kleine, kurze Zeit wirkende Belastungen eine vollkommene; sehr wenig liegt bezüglich der Relaxation solcher Systeme vor. R. O. Rankine⁵⁾ setzte Gelatinegele von niederer Konzentration (3,4—4,5 Proz.) einer konstanten Deformation aus und bestimmte die Aenderung des dazu erforderlichen Zuges mit der Zeit. Dieser Zug wird innerhalb der Konzentrationsgrenzen und verwendeten Zeitdauer niemals Null. Sprunghafte Aenderungen in der entsprechenden Zeit-Zugkurve zeigen an, daß die Elastizitätsgrenzen erreicht wurden. Die von Rankine verwendeten Konzentrationen sind bedeutend geringer als jene, bei welchen die Bestimmungen des Modulus usw. durchgeführt wurden.

Reiger⁶⁾ bestimmte die Relaxationszeit von Gelatinegele auf optischem Wege (Verschwinden der durch die Spannung bewirkten

Doppelbrechung). Die Untersuchung geschah in der Absicht, die Maxwell'sche Beziehung zwischen Modulus, Viskosität und Relaxationszeit zu prüfen; die Messungen wurden bei 29°C, also einer sehr nahe beim „Schmelzpunkt“ des Gels gelegenen Temperatur ausgeführt. Unter diesen Bedingungen fand Reiger bei 20prozentiger Gelatine eine Relaxationszeit von 10 Minuten und bei 40prozentiger eine solche von ca. 41 Minuten.

Daß die Verhältnisse bei niederen Temperaturen ganz anders liegen, konnte der Verfasser in Versuchen zeigen, die hier zum erstenmale mitgeteilt werden. 10prozentige Gelatine, die zur Verhütung von Fäulnis mit 1 Proz. Natriumfluorid versetzt worden war, wurde in prismatischen Formen ausgegossen und in diesen 36 Stunden belassen. Eines dieser Gelatineprismen wurde nun zwischen drei Fixpunkten auf einer (zwecks Vermeidung von Adhäsion) mit Paraffinöl bedeckten Glasplatte gebogen und nun innerhalb der ersten 10 Minuten nach Beginn dieser Spannung im polarisierten Lichte bei ca. 15°C photographiert. Die Glas-



Fig. 1

platte mit dem Gelatineprisma kam nun durch 5 Tage hindurch in eine feuchte Kammer und zeigte während dieser Zeit keine äußerliche Aenderung. Nach 5 Tagen war die Spannung vollkommen verschwunden, so daß das Prisma ohne Reibung und ohne sich von selbst zu strecken entfernt werden konnte. Es kam nun wieder auf eine geölte Glasplatte und wurde abermals wie oben photographiert. In An-



Fig. 2

betrachtet der außerordentlichen Empfindlichkeit des 10prozentigen Gelatinegels gegenüber Deforma-

⁵⁾ R. O. Rankine, Phil. Mag. Ap. 447 (1906).

⁶⁾ R. Reiger, Physik. Zeitschr. 2, 213 (1901).

tion muß gesagt werden, daß das Aussehen im wesentlichen unverändert geblieben ist, und daß besonders die durch die Spannung hervorgerufene Anisotropie auch nach Aufhören derselben auf keinen Fall verschwunden ist. Das Fehlen einer Relaxation in einem bis zu 90 Proz. aus Flüssigkeit bestehenden System ist sicherlich bemerkenswert und es soll noch darauf zurückgekommen werden.

Optische Eigenschaften.

Die durch Deformation bewirkte Doppelbrechung ist im vorigen Abschnitt nur neben-sächlich erwähnt worden. Quantitative Untersuchungen dieser Eigenschaft sind namentlich von Leick (loc. cit.) ausgeführt worden. Seine Hauptergebnisse (gewonnen an gespannten Gelplatten) sind folgende: 1. Die Doppelbrechung ($D = n_e - n_o$) ist ceteris paribus in großer Annäherung der Spannung proportional; 2. bei relativ gleichen Elongationen ist sie ungefähr dem Gelatinegehalt proportional.

Der Brechungsindex ist, wie G. S. Walpole⁷⁾ zeigte, sowohl in Solen als Gelen eine lineare Funktion der Gelatinekonzentration. Wird die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Temperatur in einem Bereich dargestellt, das den Erstarrungspunkt enthielt, so ist in diesem, also beim Uebergang vom Sol zum Gel, keine Diskontinuität festzustellen.

Im ganzen sind unsere Kenntnisse der elastischen und damit verbundenen optischen Eigenschaften der Gele recht spärlich. Wie in anderen Zweigen unserer Wissenschaft haben auch hier nicht-wässrige Systeme fast keine Beachtung gefunden; das Studium derselben wäre aber sehr wünschenswert, da die im Falle von Eiweißkörpern (Gelatine) so ungeheuere, durch Salzbildung und elektrolytische wie hydrolytische Dissoziation verursachte Komplikation bei ihnen wegfällt. Ueber die Zug-Elongationskurve von Kautschuk besteht wohl eine große Literatur, die aber, weil sie sich nur auf trockenes Material bezieht, für uns nicht von unmittelbarem Interesse ist. Verfasser konnte nur einen Hinweis auf ein Kautschukgel bei A. E. Lundal⁸⁾ finden, der den Tensionsmodulus von mit 133 Proz. Paraffinöl imbibierten Kautschuk bestimmte und ihn auf ca. die Hälfte des Wertes für das Trockenmaterial vermindert fand.

Diffusion in Gelen.

Dieser Erscheinung wurde aus verschiedenen naheliegenden Gründen beträchtliche Aufmerksamkeit geschenkt. Thomas Graham verwendete bereits verdünnte Gele an Stelle reiner wässriger Lösungen für die Untersuchung der Diffusion und fand, daß deren Geschwindigkeit in beiden Fällen nahezu dieselbe ist. Dies gilt jedoch nur für Gelatinegele bis etwa 3—4 Proz. und Agargel unter 1 Proz. In konzentrierten Gelen nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit merklich mit der Konzentration ab; die quantitativen Beziehungen wurden jedoch noch nicht näher festgestellt. Die Diffusionsgeschwindigkeit für eine gegebene Lösung und Gelkonzentration kann durch verschiedene im Gel gelöste Stoffe beeinflusst werden. Die frühesten diesbezüglichen Untersuchungen stammen von H. Bechhold und J. Ziegler⁹⁾, welche fanden, daß NaCl wirkungslos ist, während Na_2SO_4 und einige Nichtelektrolyte, wie Dextrose, Glycerin und Alkohol die Diffusionsgeschwindigkeit gewisser gelöster Substanzen vermindern. Es besteht auch ein gewisser, wenn auch nicht sehr exakter Parallelismus zwischen der Wirkung von löslichen Körpern auf den Elastizitätsmodul und die Diffusionsgeschwindigkeit; Substanzen, welche den ersteren erhöhen, vermindern die letztere. Die experimentellen Schwierigkeiten sind recht bedeutende und in der Literatur dargelegt. [Vgl. unter den neueren Untersuchungen, die Arbeiten von O. Fürth und F. Bubanovic¹⁰⁾ und von W. Stiles¹¹⁾].

Die Tatsache, daß Quellung und Trocknen der Gele mit der Diffusion zusammenhängen, führt zu einigen Schlußfolgerungen, welchen trotz ihrer Bedeutung für die Histologie und verwandte Gegenstände nicht die gebührende Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Wird ein Gelstück von einer Oberfläche begrenzt, deren Krümmungsradius sich rasch oder diskontinuierlich ändert (wie bei Polyedern, von ebenen Grundflächen begrenzten Zylindern usw.), so geht die Diffusion in den den Orten von kleinem Krümmungsradius oder Nullradius benachbarten Regionen rascher vor sich als an den übrigen Stellen. Die Folge davon ist, daß ein Gelstück beim Quellen oder Austrocknen sich nicht selbst ähnlich bleibt, sondern fort-

⁷⁾ G. S. Walpole, Koll.-Zeitschr. 13, 241 (1913).

⁸⁾ A. E. Lundal, Ann. d. Phys. 66, 741 (1898).

⁹⁾ H. Bechhold u. J. Ziegler, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 105 (1906).

¹⁰⁾ O. Fürth u. F. Bubanovic, Biochem. Zeitschr. 90, 265; 92, 139 (1918).

¹¹⁾ W. Stiles, Biochem. Journ. 14, 58 (1920).

während Deformationen erleidet, die sehr beträchtlich werden können. Die Wirkung ist besonders beim Austrocknen auffällig; ein Zylinder mit ebenen Grundflächen trocknet rascher längs der kreisförmigen Kanten, so daß er den Umriss einer Tonne mit konvexem Boden annimmt. In dem Maße als die Permeabilität an den Kanten abnimmt, wird das Austrocknen an den großen Flächen vorherrschend und als Endgestalt wird ein ungefähres Hyperboloid mit konkaven Endflächen erhalten. Läßt man diesen Körper wieder quellen, so wird nicht notwendigerweise die ursprüngliche Gestalt wieder hergestellt; der Grund für diese Aenderung des Wasserbindungsvermögens ist noch dunkel¹²⁾.

Diese mit Rücksicht auf den Raummangel notwendigerweise sehr gedrängte Zusammenfassung soll dem mit der Literatur nicht vertrauten Leser einige Einsicht in unsere gegenwärtigen Kenntnisse dieses Gegenstandes gewähren. Zwei große Probleme sind zu lösen: 1. die Klarlegung der Struktur elastischer Gele und 2. die Erklärung der Quellungserscheinungen. Was das erstere anlangt, so gehen die Ansichten darüber weit auseinander; einige Forscher (H. Procter, W. Pauli, J. R. Katz) sehen in den elastischen Gelen homogene Systeme, d. h. „feste“ oder „halbfeste“ (Procter) Lösungen. Katz¹³⁾ hat die Beweise für diese Ansicht in seiner ausführlichen Monographie dargelegt. Nach der anderen Ansicht (W. B. Hardy, W. Ostwald, W. Ostwald, S. C. Bradford, Dorothy J. Lloyd) sind die Gele heterogene Systeme und unterscheiden sich im Aggregatzustand der Phasen. Ostwald sieht die Gele als Systeme zweier flüssiger Phasen an, zwischen welchen eine Grenzflächenspannung besteht, während andere Forscher der Ansicht zuneigen, daß die Eigenschaften der Gele am besten aus der An-

nahme einer Netz- oder Zellstruktur der festen, von Flüssigkeit durchtränkten Substanz sich erklären lassen. Ganz allgemein gesprochen gründen sich diese rivalisierenden Theorien auf die Betrachtung einer beschränkten Anzahl ausgewählter Eigenschaften und es sind jedenfalls noch sehr eingehende, wahrscheinlich auf ganz neuen Bahnen sich bewegende Untersuchungen erforderlich, ehe man zu einer definitiven Schlußfolgerung, die einer allgemeinen Annahme sicher ist, gelangen wird. Der Verfasser glaubt im besonderen, daß gerade die elastischen Eigenschaften ungenügend beachtet wurden und hat einen vorläufigen Versuch¹⁴⁾ gemacht, zu prüfen, ob diese eben mit der Annahme zweier flüssiger Phasen mit Grenzflächenspannung vereinbar sind; das Resultat war, falls die für eine mathematische Behandlung nötigen Annahmen zulässig sind, ein negatives.

Was die Erscheinung der Quellung anbelangt, fehlt gegenwärtig die Erklärung, warum gewisse Substanzen in einer relativ beschränkten Zahl von Flüssigkeiten quellen. Bei den Eiweißkörpern, die am eingehendsten in dieser Richtung untersucht wurden, sind die Verhältnisse durch Salzbildung, elektrolytische und hydrolytische Dissoziation ungeheuer verwickelt und hier ist, wie in anderen Fragen der Kolloidchemie, ein wesentlicher Fortschritt nur vom Studium nicht wässriger Systeme zu erhoffen, die sicherlich in großer Zahl zur Verfügung stehen. Dies ist auch die Ansicht von J. R. Katz, der in seiner schon zitierten Monographie schreibt: „Die Quellung in organischen Lösungsmitteln ist vielleicht vom Standpunkt der rein physikalisch-chemischen Forschung wichtiger als jene in Wasser.“ Es wäre sehr zu begrüßen, wenn die gegenwärtige Besprechung die Fachgenossen anregen würde, dieses ebenso vernachlässigte wie vielversprechende Feld zu bearbeiten.

¹²⁾ E. B. Shreve, Science 48, 324 (1918), Journ. Frankl. Inst. 187, 319.

¹³⁾ J. R. Katz, Die Gesetze der Quellung (Kolloidchem. Beih. 9, 1917).

¹⁴⁾ E. Hatschek, Trans. Faraday Soc. vol. XII, part. 1 (1916).

Prof. H. R. Procter, D. Sc., bespricht die relativen Vorzüge 1. der „Schwamm“-Theorie der Gele, welche eine zweiphasige Struktur annimmt, die aus nach außen offenen Poren besteht, die Suspensionsflüssigkeit oder eine flüssige Lösung des Kolloids enthalten und 2. der Theorie der „festen Lösung“, nach welcher beide Bestandteile von einer im Bereich der Wirksamkeit der Molekularkräfte liegenden Größenordnung sind und daher eine einzige mit der äußeren Lösung im Gleichgewicht befindliche Phase vorstellen. Die Schwierigkeiten der ersteren Theorie werden beleuchtet und der Meinung Ausdruck gegeben, daß die Tatsachen im Sinne der zweiten Theorie sprechen.

Die reversible Sol-Gel-Transformation.

Von S. C. Bradford.

Die zahlreichen Theorien der Gelstruktur lassen sich ganz natürlich in drei Hauptgruppen ordnen. Die erste Gruppe betrachtet die Gele als einphasige oder molekulare Systeme, ähnlich der Theorie des Glases als einer „unterkühlten Flüssigkeit“; es bestehen aber Schwierigkeiten, den beim Abkühlen erfolgenden Verlust der Beweglichkeit zu erklären. Die zweite Gruppe von Theorien, welche die Gele als aus zwei flüssigen Phasen gebildet ansieht, leidet an der Schwierigkeit, daß keine Emulsionen bekannt sind, die wirklich die Eigenschaften der Gele besitzen. Ueberdies zeigt die mathematische Analyse¹⁾, daß diese Struktur nicht den elastischen Eigentümlichkeiten der Gele Rechnung trägt. Die dritte Gruppe schließlich, die zwei Phasen fest-flüssig annimmt, ist die älteste und natürlichste Ansicht. Sie erklärt unmittelbar, daß die fast unendlich große Viskositätszunahme, welche bei kleinen Temperaturänderungen während der Gelatinierung erfolgt, der allmählichen Trennung der festen Phase aus der Lösung zuzuschreiben ist und scheint eine einfache Erklärung aller Eigenschaften der Gele zu geben²⁾.

Um die reversible Sol-Gel-Transformation von diesem Gesichtspunkte völlig zu verstehen, scheint es nötig zu sein, die wahre Beziehung der Sole zu den gewöhnlichen Lösungen zu kennen. Ein allmählicher Uebergang der groben Suspensionen über die Sole zu den echten Lösungen wird allgemein angenommen. Dies gibt aber nicht unmittelbar eine Erklärung der auffallenden Unterschiede im Verhalten zu Elektrolyten. Es scheint, daß die Sole in enger Beziehung zu den metastabilen Lösungen stehen; das Verhalten übersättigter Lösungen zu Elektrolyten scheint aber bisher nicht untersucht worden zu sein. Neuere Versuche über geschichtete Niederschläge scheinen anzudeuten, daß übersättigte Lösungen gegen Elektrolyte ebenso empfindlich sind wie Sole.

Bechhold³⁾ mischte Lösungen von Silbernitrat und Ammoniumchromat in Gegenwart wechselnder Mengen von Ammonnitrat und fand, daß mit zunehmender Menge des Ammonnitrats der Niederschlag von Silberchromat allmählich geringer wird, verschwindet und dann wieder

allmählich zunimmt. Eine ähnliche Wirkung wurde beobachtet, wenn Kaliumsulfat an Stelle des Ammonnitrats trat. Die Versuche deuten sowohl eine Aenderung in der tatsächlichen Löslichkeit des Silberchromats als in der metastabilen Grenzkonzentration an, denn es konnten Konzentrationen ermittelt werden, bei welchen erst nach längerem Stehen Niederschlagsbildung erfolgte. Die Versuche werden noch fortgesetzt. Sie beweisen jedenfalls die beträchtliche Empfindlichkeit gewöhnlicher übersättigter Lösungen gegen Elektrolyte.

Wenn dem so ist, so würden die suspensoiden Sole mehr den metastabilen, die emulsoiden mehr den echten Lösungen entsprechen. In der Tat könnten die charakteristischen Eigenschaften der kolloiden Lösungen auf einen der beiden oder beiden Faktoren beruhen, nämlich der Uebersättigung und der Teilchengröße. Von diesem Gesichtspunkte aus sollte es Substanzen geben, deren kolloide Eigenschaften bloß auf der bedeutenden Größe ihrer Moleküle beruhen. Solche Sole müßten durch Elektrolyte nur wenig beeinflusst werden und können als Extremfall echter Lösungen gelten.

Glutin und δ -Galaktan scheinen in diese Klasse zu gehören. Sie besitzen hohe Molekulargewichte und sehr kleine Diffusionskonstanten. Nach der v. Weimarn'schen Formel müssen sie Sole beim Erhitzen und Gele beim Abkühlen bilden.

Wenn solch eine Substanz von sehr geringer Diffusibilität mit einer Flüssigkeit behandelt wird, in der sie sich nur schwer löst, so zeigt die Nernst-Noyes'sche Formel für die Lösungsgeschwindigkeit $V = \frac{D}{\delta} (L - c)$ an, daß

beim Erhitzen nur langsam Auflösung stattfindet und der Solzustand bestehen bleibt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit beim Abkühlen wird auch sehr klein, so daß eine weitgehende Ueberkonzentrierung zustandekommt; in der

v. Weimarn'schen Formel $N = K \frac{P}{L}$ wird dann P groß, L klein und K ein Maximum, so daß N sehr groß wird und ein Gel gebildet wird.

Wie gezeigt worden ist⁴⁾, sind gegen diese Formel Bedenken zu erheben, da sie bloß empirisch und die Bedeutung gewisser Ausdrücke etwas unbestimmt ist. Es ist vorge-

¹⁾ E. Hatschek, Trans. Farad. Soc. **12**, 17 (1917).

²⁾ S. C. Bradford, Biochem. Journ. **12**, 351 (1918).

³⁾ H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 185 (1905).

⁴⁾ S. C. Bradford, Biochem. Journ. **14**, 474 (1920).

schlagen worden, sie besser in folgender Form zu schreiben:

$$N = V \frac{P}{L},$$

wo V eine zu ermittelnde Funktion der Viskosität des Reaktionsmediums und der Größe und Struktur der Teilchen in der Lösung ist, welche sowohl von der physikalischen Aggregation wie von der chemischen Komplexität abhängen. Experimentell zeigte sich, daß mit zunehmendem N der Niederschlag folgende Stadien durchläuft: 1. er besteht aus großen vollständigen, erst nach Jahren sich bildenden Kristallen; 2. aus gewöhnlichen, in kurzer Zeit sich ausbildenden Kristallen; 3. aus Wachstumsfiguren oder Nadeln; 4. er ist amorph und läßt im Mikroskop kugelige Körner oder Sphärite erkennen und 5. er erscheint als Gel, das derzeit mit unseren optischen Hilfsmitteln nicht zu differenzieren ist. Die Formel gibt einen Grund für das Auftreten der oben betrachteten Substanzen in kolloider Form an.

Durch Impfung übersättigter Lösungen konnte v. Weimarn zeigen, daß mit Ausnahme der beiden Extreme die feste Phase immer kristallinisch ist, woraus er den Schluß zieht, daß sie es eben auch im Fall der Sole und Gele ist. Debye und Scherrer⁵⁾ haben dies mittelst der Röntgenstrahlenanalyse in einer Anzahl von Fällen bestätigt. Der Spezialfall der Gelatinierung soll unten besprochen werden.

Alle Erscheinungen der Gelatinierung weisen auf einen Zusammenhang mit der Kristallisation hin. Die Eigenschaften sehr übersättigter Lösungen sind häufig bei Suspensoiden wie Emulsoiden beobachtet worden. Gold scheidet sich aus Solen, deren Konzentration einen bestimmten Grad überschreitet, spontan aus und die Fällung wird durch Zusatz weniger Tropfen einer anderen kolloiden Goldlösung beschleunigt. Gelatine erstarrt viel rascher, wenn feste Gelatine zugesetzt wird⁶⁾. Kautschukemulsionen verhalten sich in gleicher Weise. Die Aenderung der Gelatinierungstemperatur mit der Konzentration⁷⁾ weist auf Kristallisationsvorgänge hin. Die Kristallisationstheorie beseitigt die Schwierigkeit, die Viskositätsänderung der Emulsoide in Uebereinstimmung mit der Einstein'schen Formel zu erklären, da die Aenderungen sowohl durch

Verschiebungen der Teilchenzahl als der Teilchengröße bedingt sind.

Uebrigens sind zahlreiche organische Substanzen bekannt, welche sich ganz entsprechend der v. Weimarn'schen Formel verhalten und nach Belieben sowohl in der gewöhnlichen kristallinen Form wie in der Gelform erhalten werden können. Das Natriumsalz der Akrylsäure kristallisiert aus verdünnten Lösungen in Form von Nadeln aus, während die in der Siedehitze gesättigte Lösung zu einer „strukturlosen“ Gallerte erstarrt. Die Beispiele könnten beliebig vermehrt werden⁸⁾.

Außer dem Umstand, daß Gelatine und Agar tatsächlich noch nicht in kristallinischer Form erhalten wurden, scheint kein Grund vorzuliegen, um anzunehmen, daß sie Ausnahmen von dieser Regel bilden sollten⁹⁾. In zweiprozentiger Gelatinelösung läßt sich ganz allmählich die Ausbildung der Brown'sche Bewegung zeigenden Submikronen von 4—5 innerhalb eines Quadratfeldes von 9 μ Seitenlänge bis auf 80 bis 100 im gleichen Flächenbezirk verfolgen. Wird die Flüssigkeit aus dem Gel ausgepreßt, so werden die Submikronen wieder ultramikroskopisch sichtbar¹⁰⁾. Bei den reversiblen Gelen des 5-Dimethylaminoamido-3, 4-diphenylzyklopentans erschienen die letzten Teilchen als Sphärite von 10 μ Durchmesser¹¹⁾.

Es ist daher zu erwarten, daß es möglich sein wird, durch passende Modifikation der v. Weimarn'schen Faktoren, wie etwa durch Reduktion des Wertes P die letzten Teilchen der Gelatine in mikroskopischen Dimensionen zu erhalten. Obgleich die Versuche sich erst in den Anfangsstadien befinden, unterstützen sie sehr die Theorie. In den ersten, bereits beschriebenen Versuchen¹²⁾ ließ man 0,3- und 0,5prozentige Gelatinsole bei Zimmertemperatur eindampfen. Diese waren zunächst nur leicht opalisierend, entwickelten aber im Laufe weniger Tage eine außerordentlich starke Opaleszenz bei Abscheidung eines leicht gefärbten Niederschlages, der aus Sphäriten bis ca. 0,28 μ im Durchmesser bestand. Das Aussehen blieb das gleiche, wenn als Antiseptikum 0,1 Proz. Hg Cl₂ zugesetzt wurde. Da die Opaleszenz schon nach wenigen Stunden deutlich wurde, ist eine

⁵⁾ Debye u. Scherrer, Physik. Zeitschr. 17, 277 (1916); Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. 96—100 usw. (Göttingen 1918).

⁶⁾ W. P. Pauli und P. Rona, Beiträge 2, 4 (1902); Rohloff, Physik. Zeitschr. 8 442 (1907), und Levites, Koll.-Zeitschr. 2, 162, 240 (1908).

⁷⁾ W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. 65, 95 (1900).

⁸⁾ Menz, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 137 (1909).

⁹⁾ W. Bachmann, Zeitschr. anorg. Chem. 73, 150 (1911).

¹⁰⁾ W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. A. 87, 29 (1912).

¹¹⁾ S. C. Bradford, Biochem. Journ. 14, 91 (1920).

¹²⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 15, 226 (1914); Bradford, Biochem. Journ. 12, 351 (1918); und Osborne, Proc. Roy. Soc. Victoria 30, 153 (1918).

Zersetzung der Gelatine unwahrscheinlich. Ferner zeigte sich, daß warme vierprozentige Gelatinesole beim Stehen mit gesättigter Merkurichloridlösung keinen Niederschlag ergeben. Der Niederschlag ist daher auf die Gelatine zurückzuführen, deren Teilchen übereinstimmend mit der Theorie in mikroskopischer Größe erhalten wurden.



Ferner wurden 0,4prozentige Gelatinsole in reine Eproutetten filtriert, gekocht und die Enden der Eproutetten sofort ausgezogen und zugeschmolzen. Auch in diesen entwickelte sich, wenn auch etwas langsamer, die opaleszente Trübung. Nach drei Wochen waren die Sole beinahe undurchsichtig geworden und begannen sich abzusetzen (Fig. 1). Bei Annahme einer Dichte von 1,16 für die fallenden Teilchen entsprach ihre Fallgeschwindigkeit von 14,8 mm in 37 Tagen einem Durchmesser von ungefähr $0,1 \mu$.

Erhöhung von L durch Anwendung höherer Temperaturen sollte noch größere Teilchen ergeben. Spontane Verdampfung einer fünfproz. Gelatine bei 31° durch 78 Stunden hindurch ergab eine rauchig-trübe Gallerte von noch viskoser Beschaffenheit, die aber beim Abkühlen zu einer steifen Masse erstarrte. Im Mikroskop zeigte sich diese Probe erfüllt von Teilchen, die mit dem 1-Linien-Objektiv gerade noch sichtbar waren, Arbeitete man bei 40° , so waren die Teilchen größer. Bei 200 facher Vergrößerung konnten Sphärite von 1μ Durchmesser beobachtet werden. Viele waren zu traubenähnlichen Gebilden verklumpt. Unter gekreuzten Nicols war in ihrem Zentrum Aufhellung zu beobachten. Bei diesen Versuchen wurde Kampfer als Antiseptikum verwendet.

Wir können daher mit gutem Recht die reversible Sol-Gel-Transformation als einen Extremfall von Kristallisation ansehen, der durch die sehr geringe Diffusibilität und der sich daraus ergebenden minimalen Kristallisationsgeschwindigkeit der Gelsubstanz bedingt wird; beim Abnehmen der Löslichkeit infolge Abkühlung kommt ein riesiger Konzentrationsüberschuß mit mächtiger Viskositätssteigerung zustande und es resultiert für das N der v. Weimarn'schen Formel ein maximaler Wert, dem der Gelzustand entspricht.

Wie bereits gezeigt¹³⁾, ist diese Ansicht mit allen bekannten Eigentümlichkeiten der Gele vereinbar, sie weist aber auch auf neue Tatsachen hin. Die letzten kristallinen Teilchen können in der Form, entsprechend der Natur der Gelsubstanz, verschieden sein. Die tatsächliche Struktur in einem gegebenen Fall ist schwer zu bestimmen. Es gibt jedoch gewisse Erscheinungen, die einiges über die Form der Gelatineteilchen aussagen. Es wurde gezeigt¹⁴⁾, daß viele organische Substanzen die Neigung haben, in Sphäriten zu kristallisieren. Diese können als Extremformen von Zwillingsbildung angesehen werden und sind offenbar jene Form, die das rascheste Absetzen gestattet. v. Weimarn's Versuche zeigen, daß bei zunehmender Dispersität des Niederschlags die letzten noch erkennbaren Teilchen die Form von Sphäriten besitzen. In den obigen Versuchen an Gelatine erschienen diese gleichfalls als Sphärite. Es ist wahrscheinlich, daß im Gelzustand die Gelatineteilchen die nämliche Form besitzen. Damit stimmt die allmähliche Zunahme der Anzahl der ultramikroskopisch im Gelatinsol sichtbaren diskreten Teilchen sowie das ultramikroskopische Bild der aus dem Gel ausgepreßten Flüssigkeit überein. Eine weitere Stütze dieser Ansicht bildet die linsenförmige Gestalt der Gasblasen im Gel¹⁵⁾.

Da die Sphärite aus sehr zahlreichen, radiär angeordneten Filamenten bestehen und angenommen wird, daß die Ablagerung von fester Gelatine bei Erreichung einer gewissen Teilchengröße erfolgt, so muß erwartet werden, daß bei Erreichung dieser Grenzgröße der Querschnitt der Filamente kaum größer sein dürfte als jener von einem bis zwei Molekülen. Eine derartige Struktur liefert aber keine Raumgitterkonfiguration, die eine Interferenz der monochromatischen Röntgenstrahlen ermöglicht; dies stimmt mit Scherrer's Befunden überein.

Aus den obigen Betrachtungen wäre die Struktur der Gelatinegele mit einem Kugelhäufen vergleichbar, wie aber schon früher hervorgehoben wurde¹⁶⁾, bleibt die Frage offen, ob nicht die Sphärite selbst zu einem Gerüstwerk verbunden seien. Das Problem wird noch durch die Tatsache kompliziert, daß die Oberfläche der Gelatinegele größere elastische Eigenschaften aufweist als die innere Gallerte. Die Hautbildung beruht wahrscheinlich auf weiterer

¹³⁾ S. C. Bradford, loc. cit.

¹⁴⁾ S. C. Bradford, loc. cit.

¹⁵⁾ Lloyd, loc. cit.

¹⁶⁾ H. Bechhold, loc. cit.

Ausfällung an der Oberfläche infolge Adsorption und Verdampfung, so daß die Sphärite miteinander verschmelzen. Es ist daher unwahrscheinlich, daß ein gründlich getrocknetes Gel, wie beispielsweise die gewöhnlichen Gelatine-lamellen, durch Quellung in Wasser in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Es ist daher wünschenswert, bei experimentellen Untersuchungen frisch bereitete Gele zu verwenden. Fast alle Versuche, die zugunsten einer Netzstruktur im Gel herangezogen wurden, können durch Anwesenheit einer Haut erklärt werden. Ueberdies sprechen gewisse Tatsachen dafür, daß die Teilchen im Gellinnern nicht immer vereinigt oder zumindestens leicht voneinander getrennt werden können. Die Linsenform der Gasblasen wurde bereits erwähnt. Ein Gelatinezylinder, der, an einem Ende aufgehängt, sich in einer feuchten Atmosphäre befindet, zeigt die Tendenz, birnförmig zu werden. Gelatinegele ziehen sich bei mäßigem Erwärmen in der Richtung der größten Länge zusammen, was auf die Expansion des Gels innerhalb seiner Haut zurückzuführen ist. Ein Gelatinezylinder erfährt durch Durchschneidung seiner Haut eine Verminderung der Bruchfestigkeit. Drei Zylinder aus fünf-

prozentiger Gelatine zeigten nach 24 Stunden eine Bruchfestigkeit von 16,9, 25 und $25 \frac{(g)}{(cm^2)}$ für das innere Gel und 33, 66 bzw. 133 für die Haut, also einen 2,1 bis 5,3 mal größeren Wert. Im Falle der Haut erfolgt Teilchenaggregation und der einzige Grund, warum die Teilchen im Gellinnern nicht miteinander verwachsen, liegt in der ungenügenden Aggregation. Kristallisationsversuche zeigen eine ausgeprägte Neigung der Sphärite zur Aggregatbildung an. Das bemerkenswerte Verhalten von 0,4prozentiger Gelatine in verschmolzenen Proberöhrchen unterstützt diese Ansicht. Die Röhrchen wurden nicht im Thermostaten gehalten und es wurde eine allmähliche Zunahme der Fallgeschwindigkeit der Teilchen beobachtet, was auf Zunahme der Teilchengröße zurückgeführt werden kann. Nach ca. 40 Tagen war die Zimmertemperatur niedriger und die Fallgeschwindigkeit hatte beträchtlich abgenommen. Etwas später konnte beobachtet werden, daß die trübe Schicht unter der klaren Flüssigkeit sich anscheinend zu einem Gel verfestigt hatte, das eine gewisse Kohärenz zu besitzen schien, beim Umkehren des Gefäßes aber auseinander ging.

Die Struktur der Gele.

Von J. O. Werkelin Barratt, M. D., D. Sc. (London).
Brit. Memorial Research Fellow.

Nach der landläufigen Ansicht über die Konstitution der Gele sollen diese aus außerordentlich kleinen, in einem festen Gerüstwerk eingeschlossenen Flüssigkeitströpfchen bestehen, also ungefähr analog einer Honigwabe gebaut sein. Diese Vorstellung scheint von der Analogisierung der Struktur der Gele mit jener jugendlicher Pflanzensprossen ihren Ausgang genommen zu haben, indem die letzteren, obwohl oft bis zu über 90 Proz. aus Wasser bestehend, das zum überwiegenden Teil in Zellen eingeschlossen ist, nichtsdestoweniger einen hohen Grad von Festigkeit und Elastizität besitzen.

Die ersten Versuche, die Gelstruktur sichtbar zu machen, wurden mittelst mikroskopischer Methoden von O. Bütschli (1902) durchgeführt und ließen ein schaumähnliches Aussehen erkennen, dessen Bedeutung sich schwierig erklären ließ; sie führten leider zu keinem endgültigen Ergebnis. Als nun in der Folgezeit das Feld der mikroskopischen Forschung durch die Ultramikroskopie erweitert wurde,

wendeten mehrere Beobachter, namentlich R. Zsigmondy (1912) diese neue Methode bei der Untersuchung der Gele an. Die Gele erwiesen sich bei der ultramikroskopischen Untersuchung häufig als anscheinend strukturlos und falls eine Struktur nachgewiesen werden konnte, so bestand sie nicht in, durch feste Scheidewände getrennten Flüssigkeitströpfchen, wie es die Wabentheorie verlangte, sondern aus einer Masse sich kreuzender, geradlinig verlaufender Fibrillen, die an den Kreuzungspunkten miteinander vereinigt waren. Die Fibrillärstruktur wurde an Gelen von Seife, Baryummalonat und Fibrin studiert.

Die Natur der Fibrillen und ihre Bildungsweise sind der Gegenstand mancher Kontroversen gewesen. Stübel wies (1914) auf ihre oberflächliche Aehnlichkeit mit nadelförmigen Kristallen hin und Howell (1916) führte in Verbindung damit den Ausdruck „kristallines Gel“ ein. Nichtsdestoweniger ist der Nachweis erforderlich, daß die Fibrillen die physikalischen Kennzeichen der Kristalle aufweisen. Ausgehend

von seiner Beobachtung, daß die Fibrillen eines Fibringels nicht nur elastisch, sondern auch gespannt sind, stellte Baratt (1920) eine Hypothese ihres Zustandekommens aus den dispersen Teilchen des Sols, aus welchem die Gelbildung erfolgt, auf.

Man hat daran gezweifelt, ob der Gelcharakter das Ergebnis der Fibrillenbildung sei. Dieser Zweifel ging aus dem Umstand hervor, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen aus Fibrinogenhydrosolen Gele erhalten werden können, die anscheinend der fibrillären Struktur entbehren. In meinen Versuchen hingegen konnte ich nachweisen, daß Fibrillen, relativ lange bevor sie sichtbar werden, gebildet werden, indem sie zunächst amikroskopisch sind und im weiteren Verlaufe an Größe zunehmen, bis die ultramikroskopische Sichtbarkeit erreicht ist. Ueberdies kann unter geeigneten Versuchsbedingungen beobachtet werden, daß die zuerst gesehenen, außerordentlich feinen Fibrillen an Dicke zunehmen, bis ihr Durchmesser 1μ überschreitet, welche Vergrößerung auf Kosten der kontinuierlichen Phase des Fibrinogensols erfolgt. Es scheint daher, daß die wirkliche Struktur dieser Sole in einem fibrillären Netzwerk besteht, das zuerst amikroskopisch, dann aber ultramikroskopisch ausgebildet ist. Dieser Strukturtypus gestattet eine Erklärung der physi-

kalischen Eigenschaften der Gele. Sind die Fibrillen außerordentlich fein und zahlreich, so wird ein Gel zustande kommen, das infolge des enormen Widerstandes, der dem Durchtritt von Wasser durch die Zwischenräume der Fibrillen sich entgegensetzt, „trocken“ und eher starr als elastisch erscheinen wird; sind die Fibrillen grob und in relativ kleiner Anzahl vorhanden, so wird das Gel feucht erscheinen und bei äußerem Druck oder der spontanen „Retraktion des Oelklumpens“ Flüssigkeit abpressen; ebenso wird ein gewisser Elastizitätsgrad bemerkbar sein. Die Netzwerkstruktur macht auch das Verhalten der Gele bei der Diffusion verständlich, wie sie auch eine einfache Erklärung der Gelfiltration gibt: ultramikroskopische und amikroskopische Teilchen und bei entsprechenden Versuchsbedingungen auch große Molekel und Radikale werden von den Gelfibrillen in eben der gleichen Weise zurückgehalten, wie etwa mikroskopische Teilchen durch die Fasern des Filterpapiers.

Literatur:

Baratt, Biochem. Journ. **14**, 189 (1920). O. Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma (Leipzig 1902). Howell, Amer. Journ. of Physiol. **40**, 526 (1916). Stübel, Pflüger's Arch. **156**, 361 (1914). R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. **11**, 145 (1912).

Dr. H. P. Stevens betonte, daß mit Schwefel vulkanisierter Kautschuk in Benzol eine große Zahl von Gelen bildet, deren Untersuchung jener wässriger Gele vorzuziehen wäre. Die Untersuchung nichtwässriger Gele würde wahrscheinlich sehr der Aufklärung der Gelstruktur dienlich sein. Die optischen Methoden vermögen kein genaues Bild der mechanischen Struktur zu vermitteln.

Prof. J. W. Mc Bain wies auf die Vorteile hin, welche Seifenlösungen der exakten Forschung bieten und erwähnte neue von Miß Laing durchgeführte Versuche, die für die Theorie der Gele von allgemeiner Bedeutung sind. Eine Seifenlösung kann bei einer bestimmten Temperatur in Sol-, Gel- und undurchsichtiger Breiform bestehen. Sol und Gel sind in physikalisch-chemischer Beziehung gleich und unterscheiden sich nur in ihren mechanischen Eigenschaften. Die Identität der Leitfähigkeit kann nur durch die kürzlich wiederbelebte Nägeli'sche Mizellartheorie erklärt werden. Die kolloiden Teilchen sind in Sol und Gel identisch, in ersterem aber unabhängig, in letzterem miteinander verbunden. Die Breiform der Seifen bedeutet nicht Gelatinierung, sondern Kristallisation. Andere Befunde stützen auch die Theorie der filamentösen, fibrillären oder streptokokkenartigen Struktur der Gele.

Prof. A. O. Rankine wies auf Versuche über die Geschwindigkeitsmessung der Viskositätszunahme in Gelatinelösungen in Wasser hin. Die Zeitkurve verläuft bis zu einem kritischen Punkt, in dem die Masse fest wird, exponential, was für die Theorie der verketteten Teilchen spricht, welche erst bei dem kritischen Punkt miteinander in Verbindung treten.

Dr. E. K. Rideal beschreibt einige in Amerika an Kieselgelen ausgeführten Versuche. Diese Gele wurden für die Adsorption von Gasen gebraucht. Die Eigenschaften dünner Filme, wie sie von Langmuir untersucht wurden, sprechen für eine Orientierung innerhalb der Molekülreihen und für die Verkettungstheorie der festen Gele.

Prof. The Svedberg führt einen Versuch an einem Kadmiumsoll in nichtwässrigem Dispersionsmittel an, der für die „Netztheorie“ spricht. Dieses Sol erstarrt bei der Oxydation

des Kadmiums zu einem Gel, verwandelt sich aber bei Berührung mit einem Glasstab wieder in eine Flüssigkeit.

Dr. H. P. Stevens erwähnt ähnliche, rasche Aenderungen von Sol zu Gel und umgekehrt, bei Kautschuksolen und Gelen unter dem Einfluß von Licht.

Dr. J. S. Anderson führt schriftlich weitere Beweise für die Zsigmondy'sche Auffassung des Kieselsäureregels als eines außerordentlich feinporigen Systems mit Poren amikroskopischer Größe an.

Glas und Pyrosole.

Die Diskussion über „Glas und Pyrosole“ wurde mit einem Vortrage von Sir Herbert Jackson, K. B. E., F. R. S. eröffnet. Der Vortragende zweifelt an der Bedeutung dieses Gegenstandes im Rahmen einer Diskussion über Kolloide, obgleich ihm mehr als ein Fall einer kolloiden Suspension gefärbter Substanzen in Glas bekannt ist. Es ist fraglich, ob Glas kristalline Struktur besitzt, aber es gibt Gründe für die Annahme, daß im Zustande der Phosphoreszenz eine Art Orientierung im Glas vorhanden ist, die sich sehr der kristallinen Form nähert. Fast jedes Glas kann kristallin gemacht werden oder kristallines Material ausscheiden, wenn es genügend lange Zeit bei einer bestimmten Temperatur gehalten wird. Die Hydratation des Borax oder anderer verwandter Stoffe spielt bei der Kristallisation des Glases beim Glühen eine große Rolle. Die Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Glases mit Bezugnahme auf seine Zusammensetzung wird ohne Zweifel auch für die Aufklärung seiner Struktur von großem Wert sein.

Der übrige Teil des Vortrages, der sich mit der Konstitution und den Eigenschaften opaler und gefärbter Gläser beschäftigt, ist so reich an interessanten Einzelheiten, so daß eine gekürzte Wiedergabe derselben nicht möglich ist.

Dr. M. W. Travers, F. R. S., verliest eine Abhandlung über „Die Natur des Glases“ mit einigen Bemerkungen über Pyrosole. Es werden neuere Arbeiten über die Eigenschaften des Glases in der Nähe des Erweichungspunktes mitgeteilt und die Aufmerksamkeit auf das Bestehen einer kritischen Temperatur gelenkt, bei welcher die Eigenschaften des Glases eine plötzliche Aenderung erfahren. Die ältere Theorie sah das Glas als eine unterkühlte Flüssigkeit an. Neuere Befunde weisen auf eine Aehnlichkeit der reversiblen Aenderungen, elastisches Gel \longleftrightarrow Sol und elastisches Glas \longleftrightarrow weiches Glas, hin. Eine von G. Quincke aufgestellte Kolloidtheorie wird kurz beschrieben und auf die neuesten Schlußfolgerungen von Griffiths hingewiesen, nach welchem im weichen Glas die Moleküle regellos angeordnet sind und sich beim Abkühlen zu Ketten und Oberflächenbildungen anordnen.

Nicht wässrige kolloide Systeme.

Nitrozellulose.

Von Sir R. Robertson, K. B. E., F. R. G.

Einführung. Nitrozellulose wird in der Industrie hauptsächlich auf Zelluloid, Schieß- und Sprengstoffe, künstliche Seide und Kolloidium verarbeitet. Im folgenden will ich mich größtenteils auf die in der Sprengstoffindustrie verwendete Zellulose beschränken und einige der Beziehungen besprechen, die zwischen Lösungen von Zellulose und Nitrozellulose und der gelatinisierten Nitrozellulose nach Entfernung des Lösungsmittels bestehen und einiges

über die Eigentümlichkeiten dieser Lösungen mitteilen.

Die meisten der modernen Schießstoffe sind von kolloidem Charakter, der ihrem Gehalte an Nitrozellulose zuzuschreiben ist. Da sie keine ausgeprägte kristalline Struktur besitzen und durch gewisse Verfahren als unporöse Massen erhalten werden können, bieten sie der Entzündungsflamme eine kontinuierliche Oberfläche dar und brennen selbst unter Druck

gleichmäßig von Schichte zu Schichte ab. Diese Eigenschaft hat es ermöglicht, Kanonen von viel geringerem Gewicht zu bauen, als dies bei Schießpulver möglich wäre und bei geeigneter Wahl der Dicke des Schießstoffes sehr hohe Projektilgeschwindigkeit zu erzielen (die von Schuß zu Schuß nur um wenige Fuß in der Sekunde schwanken), ohne dabei das Geschütz übermäßig zu beanspruchen.

Um jenen Grad ballistischer Gleichmäßigkeit zu erreichen, der für ein exaktes Schießen notwendig ist, ist es wichtig, daß die Dimensionen der endgültigen Ladung nur innerhalb enger Grenzen schwanken. Es wurde nachgewiesen, daß für den Grad der nach der Füllung des Geschosses erfolgenden Schrumpfung die Natur der verwendeten Nitrozellulose maßgebend ist und es ist klar, daß die kolloiden Eigenschaften der mittelst flüchtiger oder nichtflüchtiger Lösungsmittel gelatinisierten Nitrozellulose von großer Bedeutung für das Studium der Schießstoffe sind.

Ich will Ihre Aufmerksamkeit auf die Ergebnisse einiger Arbeiten lenken, die in der Kgl. Pulverfabrik und dem Untersuchungslaboratorium in Woolwich durchgeführt wurden.

Vor allem wichtig ist es, den Einfluß des Rohmaterials, des Nitrierungsverfahrens und der mittelst siedenden Wassers erfolgenden Stabilisierung auf das endgültige Produkt zu betrachten. Die Viskosität der Zellulose- und Nitrozelluloselösungen verdient in dieser Hinsicht große Beachtung.

Die Beeinflussung der Viskosität der Zellulose und Nitrozelluloselösungen. Im allgemeinen erniedrigt jede Behandlung, bei der eine Zerreißung der Molekülaggregate zu erwarten ist (wie z. B. beim Zerreißen oder bei chemischen Zerlegungen wie Hydrolyse), die Viskosität der Zellulose wie der Nitrozelluloselösungen.

Die gewöhnlich behufs Reinigung der Zellulose vor ihrer Lösung erfolgende Behandlung derselben mit Bleichpulver (Oxydation) oder Aetznatron (Hydrolyse) erniedrigt die Reibung ihrer Lösungen in Kupferoxydammoniak. Die Viskosität der Lösung selbst vermindert sich bei der Exposition an Luft und Licht, ja selbst mit der Zeit bei bloßem Stehen. Im gleichen Sinne verändert sich eine Nitrozelluloselösung.

Auch die beim Reinigungsprozeß vorgeschriebene Dampfbehandlung der Nitrozellulose vermindert ihre Viskosität, jedoch sind dieser Verminderung praktische Grenzen gezogen. Sind die leichter angreifbaren Formen der Nitro-

zellulose einmal zerstört, so geht die weitere Viskositätsverminderung nur sehr langsam vor sich und wird die Zellulose bereits vor der Nitrierung so behandelt, daß ihre Viskosität stark vermindert wird, so ist die weitere Verminderung derselben beim Kochen nur unbedeutend.

Um eine Nitrozellulose von niedriger Viskosität zu erhalten, ist es besser, die Viskosität der Zellulose durch geeignete Behandlung möglichst weitgehend zu reduzieren, als diese Verminderung erst durch Kochen des nitrierten Produktes zu erzielen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß aus einer kürzlich erschienenen Arbeit von Duclaux und Wollmann (Bull. Soc. Chim. 27, 420) über das Molekulargewicht der Nitrozellulose hervorgeht, daß dieses, wie osmotische Druckbestimmungen zeigen, sehr hoch ist und für Proben geringer Viskosität 80mal, für visköse Proben hingegen bis 270mal größer ist, als das der einfachen C_6 -Formel entsprechende Gewicht.

Beziehung der Viskosität und der Natur der Lösung zur Zähigkeit des getrockneten Nitrozellulosekolloids. In einigen früheren Arbeiten wurde die Viskosität mittelst eines einfachen Viskosimeters bestimmt und die Zähigkeit der gewonnenen, gelatinisierten, trockenen Nitrozellulose in Form eines Zylinders (cord) in der Weise geschätzt, daß der kleinste Radius jener Krümmung ermittelt wurde, bis zu welcher der Zylinder gekrümmt werden konnte ohne zu zerbrechen. So wurde gefunden, daß ein Nitrozellulosezylinder von 13 Proz. N und Azeton als Lösungsmittel bei einem Krümmungsradius von 100 mm zerbrach; bei 12,4 Proz. N und gleichfalls Azeton als Lösungsmittel erfolgte der Bruch bei einem Radius von 25 mm und bei Verwendung von Aether-Alkohol bei einem solchen von 5 mm.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche wurde geschlossen, daß, wenn dasselbe einfache Lösungsmittel (Azeton) zur Gelatinierung von Nitrozellulosen von hohem N-Gehalt verwendet wurde, die Viskosität der Nitrozellulose umgekehrt proportional der Zähigkeit des Zylinders ist. Die Kohärenz der getrockneten Zellulose wird von dem höheren Aggregatzustand der Nitrozellulosemoleküle im entgegengesetzten Sinne beeinflußt wie die Viskosität der Lösung. Diese kurze Bemerkung mag genügen, den Zusammenhang zwischen Viskosität der Lösung

und Konsistenz des trockenen Produktes zu illustrieren.

Auch die Natur des flüchtigen Lösungsmittels beeinflusst die Brüchigkeit der getrockneten, gelatinisierten Substanz. Das nach Gelatinisierung einer Nitrozellulose von 12,4 Proz. N mit Aether-Alkohol erhaltene getrocknete Produkt ist viel zäher als das mit Azeton behandelte; einen ähnlichen Einfluß übt Alkoholzusatz zur Azetonlösung aus. Jedoch müssen diese Dinge vorsichtig beurteilt werden, da durch Retention des Lösungsmittels in ungenügend getrockneter Substanz eine scheinbare Zähigkeit vorgetäuscht werden kann. So erscheinen Filme aus Nitrozellulose von ca. 0,5 mm Dicke, die mit Azeton hergestellt wurden, brüchiger, als solche, bei denen Amylacetat angewendet wurde. Werden jedoch letztere gründlich getrocknet, so daß das ganze Lösungsmittel (welches einen viel höheren Siedepunkt als Azeton hat) entfernt wird, so erscheint der Film ebenso brüchig, wie der Azetonfilm.

Methoden zur Bestimmung der Viskosität von Zellulose und Nitrozelluloselösungen. Es mögen nun einige der neueren Methoden besprochen werden, die sich für die Bestimmung der Viskosität in Zellulose und Nitrozelluloselösungen als geeignet erwiesen hatten und kurz die Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen mitgeteilt werden. Von großer Bedeutung ist die Anwendung des Fallkuglviskosimeters [vgl. Gibson und Jacobs, Journ. Chem. Soc. 117, 472 (1920)], bei dem die Fallgeschwindigkeit einer Stahlkugel von 0,15 cm Durchmesser in der Lösung bei gegebenen Standardverhältnissen gemessen wird, wobei in Anbetracht der Wirkung der Seitenwände und des Bodens des Viskosimeters entsprechende Korrekturen für Abweichungen vom Stokes'schen Gesetz anzubringen sind. Bei der Untersuchung der Nitrozelluloselösungen findet das Instrument weitgehende Anwendung und auch die Schwierigkeiten, die sich seiner Anwendung bei Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak entgegenstellten und hauptsächlich auf der Notwendigkeit beruhen, bei dieser Bestimmung Zutritt von Luft zu vermeiden, sind überwunden worden. [Gibson, Spencer und Mc Call, Journ. Chem. Soc. 117, 483 (1920)].

Auch ein Kapillarviskosimeter für Kupferoxydammoniaklösungen, bei dem die Lösung nur mit Wasserstoff in Berührung kommt, ist angegeben worden; ebenso erfolgt die Her-

stellung der Kupferoxydammoniaklösungen nach einem Verfahren, das zuverlässigere Resultate liefert als der von Ost angegebene Vorgang. Das Kapillarviskosimeter gestattet gleichzeitig die Viskositätsmessungen bei viel leichtflüssigeren Lösungen (unter 10 C. G. S.-Einheiten), als das Fallkuglviskosimeter.

Beziehung zwischen der Viskosität der Nitrozelluloselösung und der Kohäsion getrockneter Nitrozellulosemischungen. Es wurde schon ein Fall erwähnt, in welchem auf den Zusammenhang der Natur der ursprünglichen Nitrozellulose und der hohen Viskosität ihrer Lösung mit der Sprödigkeit der getrockneten gelatinisierten Nitrozelluloselösung hingewiesen wurde. Eine ähnliche Beziehung wurde offenbar, als während des Krieges an Stelle des Cordit's M. D. infolge Knappheit an Azeton, ein neuer Nitrozellulose-Nitroglyzerinschießstoff (R. D. B. Cordit), bei dem Aether-Alkohol als Lösungsmittel fungierte, in größeren Mengen zur Verwendung kam. Es zeigte sich, daß der durch Pressen des gelatinisierten Materials ausgetriebene Zylinder geringe Kohäsion und Ungleichmäßigkeiten im Durchmesser aufwies, was zu Schwierigkeiten Veranlassung gab. Mittelst des oben erwähnten Verfahrens wurde daher die Ausgangszellulose und Nitrozellulose untersucht und mittelst des Fallkuglviskosimeters schließlich die Viskosität der Zellulose kontrolliert. Dadurch konnte die Gleichförmigkeit der Zellulose gesichert und eine Grenze der Viskosität festgelegt werden. Es zeigte sich, daß die Ungleichmäßigkeiten der ausgepreßten Zylinder des Schießstoffes auf die übermäßig hohe Viskosität der Nitrozellulose zurückzuführen waren, und daß durch eine Kontrolle der Viskosität der Zelluloselösungen weitere Störungen vermieden werden konnten.

Diese beiden Fälle bei gelatinisierter Nitrozellulose bzw. bei einem Nitrozellulose-Nitroglyzerinemisch lehren, daß ein Zustand hoher Aggregation der Nitrozellulose nicht zu der für die weitere Behandlung des Produktes wünschenswerten Zähigkeit führt.

Die Viskosität der Zellulose- und Nitrozelluloselösung wurde im Woolwicher Untersuchungslaboratorium weiter verfolgt und einige der dabei erhaltenen Ergebnisse mögen nun besprochen werden.

Die Viskosität der Zelluloselösungen und ihre Beziehung zu Nitrozelluloselösungen. Was die Zellulose selbst anlangt, so wurde die Herabsetzung der Viskosität durch

Erhöhung der Temperatur beim Kochen der Baumwolle unter Druck in alkalischer Lösung und durch Erhöhung der Aetzalkalikonzentration bereits von Gibson (loc. cit. S. 481) beschrieben.

Es wurden ferner Beziehungen zwischen der Viskosität der Zellulose in Kupferoxydammoniak und der daraus dargestellten ätherisch-alkoholischen Lösung von Nitrozellulose festgestellt und gezeigt, daß, wenn auch der Nitrierungs- und durch Kochen bewirkte Stabilisierungsprozeß Viskositätsdifferenzen bei verschiedenen Nitrozelluloselösungen zu nivellieren sucht, im allgemeinen doch Zelluloselösungen von hoher Viskosität auch visköse Nitrozelluloselösungen ergeben; es zeigt sich auch, daß, wenn die Viskosität der Baumwolle durch den Kochprozeß mit Soda nur ungenügend reduziert wurde, es viel schwieriger ist, die Viskosität der schließlich gereinigten Nitrozellulose durch die Dampfbehandlung bei der Stabilisierung herabzudrücken.

Viskositätsminimum bei Nitrozelluloselösungen. Die Viskosität von ätherisch-alkoholischen Nitrozelluloselösungen wurde mittelst des Fallkugelsondrometers [siehe Gibson und Mc Call, Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 172, T (1920)] untersucht und der Verdacht, daß eine kleine Änderung des Verhältnisses Alkohol zu Aether schon die Viskosität beeinflusse, war Anlaß zu einer diesbezüglichen gründlichen Untersuchung von Nitrozelluloselösungen verschiedenen N-Gehaltes und verschiedener Konzentration. Es zeigte sich, daß für ein bestimmtes Alkohol-Aetherverhältnis ein Minimum der inneren Reibung besteht, und daß zu beiden Seiten dieses Minimums die Lösungen visköser werden und daß es bei genügendem Ueberschuß einer der beiden Komponenten sogar zur Gallertbildung kommen kann. Die Lage des Minimums ist unabhängig von der Konzentration, woraus geschlossen wurde, daß das dem Minimum entsprechende Verhältnis der Lösungsmittel gleichzeitig auch das für die Fabrikation und dem Gelatinierungsprozeß günstigste ist, was sich auch in der Praxis bewahrheitete.

Die Lage des Minimums ist vom N-Gehalt der in Alkohol-Aether löslichen Nitrozellulosen abhängig; je größer dieser ist, um so mehr Aether ist erforderlich; je weiter sich die Zusammensetzung der Lösung von jener im Minimalpunkt entfernt, um so länger dauert die Erreichung des Gleichgewichtes und der Gelatinierungsvorgang. Vom fabriktechnischen

Standpunkt aus ist es von großer Wichtigkeit, die Mischung von geringster Viskosität zu wählen, da erstens in dieser der Gelatinierungsvorgang mit größter Geschwindigkeit verläuft und andererseits das Gemisch bei geringstem Aufwand an Lösungsmitteln die größte Fluidität besitzt. Die praktische Anwendung dieser Hilfsmethode, die weitläufigen zu diesem Zweck ausgeführten Versuche und der Weg zur Darstellung einer leicht gelatinierbaren Nitrozellulose durch entsprechend kontrollierte Behandlung der Baumwolle, wurde von R. A. Punter beschrieben.

Der für obige Zwecke verwendete Alkohol war 92prozentig und es war möglich, durch Viskositätsbestimmungen an einer Reihe von binären Mischungen von Nitrozellulose in Aether-Alkohol bei Anwesenheit wechselnder Mengen von Wasser ein ternäres Diagramm zu erhalten, an welchem das die optimale Viskosität ergebende Gemisch von Aether, Alkohol und Wasser abgelesen werden konnte.

Ein ähnlicher Punkt minimaler Viskosität wurde mit Azeton-Wasser-Lösungen von Nitrozellulose gefunden und es ist von Interesse, daß das Verhältnis der beiden Komponenten in diesem Punkte jener Relation entspricht, die schon seit langem in der Industrie auf Grund anderer Erwägungen als die vorteilhafteste erkannt wurde. Die Erscheinungen der Gelatinierung in derartigen Gemischen wurden von Masson diskutiert [Journ. Chem. Soc. 117, 819 (1920)]. Das Verhältnis zwischen Viskosität und Konzentration scheint, ebenso wie bei den Aether-Alkohollösungen, wenn auch nur innerhalb bestimmter Grenzen, der von Arrhenius gegebenen logarithmischen Formel zu entsprechen.

Schlußbemerkungen. Die obenstehend erwähnten Untersuchungen geben einen weitgehenden Aufschluß über die Natur der Zellulose und Nitrozelluloselösungen und bilden, auch abgesehen von ihrer praktischen Bedeutung, eine Grundlage für theoretische Ueberlegungen.

Es wurde erwiesen, daß eine direkte Beziehung zwischen der Viskosität der Lösungen und den Eigenschaften des von den Lösungsmitteln befreiten, getrockneten Kolloids besteht. Die Beurteilung der Eigenschaften des trockenen Kolloids stößt jedoch auf Schwierigkeiten. Eine Methode zur Bestimmung seiner Zähigkeit wurde schon erwähnt; ebenso wurde die Härte durch Zerbrechen streifenförmiger Stücke nach der Brinell'schen Methode oder der Widerstand durch Zerdrücken bestimmt, ohne

daß diese Methoden nähere Aufschlüsse gebracht hätten. Eine Methode, mittelst welcher die Viskosität des harten Kolloids verfolgt werden kann, sei hier noch erwähnt. Beim Pressen großer Zylinder vom Cordittypus, in welchem das Verhältnis von Schießbaumwolle und Glycerin variiert, behalten diese Zylinder einen Teil des flüchtigen Lösungsmittels. Bestimmt man den Gehalt an Lösungsmittel in verschiedenen konzentrischen Zonen, so findet man, daß die Verteilung des flüchtigen Lösungs-

mittels von einer bestimmten Zone an regelmäßig von der Oberfläche gegen das Innere zu zunimmt, wobei das Verhältnis der Komponenten des Lösungsmittels konstant bleibt. Der Widerstand, der sich der Wanderung des Lösungsmittels entgegensetzt, kann als ein Maß für die Viskosität der hornigen Substanz angesehen werden und die regionale Verteilung des Lösungsmittels wird vielleicht auch für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften anderer harter Kolloide von Bedeutung sein.

Die Viskosität einiger Zelluloseazetatlösungen.

Von Guy Barr, B. A., D. Sc. und L. L. Bircumshaw.

Zusammenfassung. — Im folgenden werden Versuche über die Viskositäts- und Dichteänderung von Zelluloseazetatlösungen in Azeton bei Zusatz verschiedener Mengen von Wasser, Alkohol und Benzol beschrieben.

Seit langem ist bekannt, daß die Löslichkeit von Zelluloseazetat in Azeton und die Viskosität dieser Lösungen durch kleine Mengen von Wasser beträchtlich beeinflusst wird; exakte Untersuchungen dieser Beeinflussung fehlten bisher. Es erschien daher angezeigt, die Viskositäts-Konzentrationskurve (Konzentration in bezug auf Wasser) bei einer fünfprozentigen Lösung eines typischen Azetats in reinem Azeton bis zum Fällungspunkte des Azetats zu untersuchen. Die erhaltenen interessanten Ergebnisse legten eine analoge Untersuchung über den Einfluß von Benzol und Äthylalkohol (Flüssigkeiten, die in der Technik gleichfalls eine Rolle spielen), nahe.

Die verwendeten Materialien und ihre Reinigung. — Das verwendete Zelluloseazetat (Marke „Dreyfus“) wurde 1914 vom Royal Aircraft Establishment zur Verfügung gestellt.

Azeton. — Dieses wurde nach dem Verfahren von Werner und Shipsey (Journ. Chem. Soc. 1913, 1255) gereinigt; der Siedepunkt des gereinigten Materials betrug $56,5^{\circ}\text{C}$.

Benzol. — Das Benzol wurde durch Ausfrieren und Fraktionierung gereinigt.

Äthylalkohol. — Dasselbe wurde über gebrannten Kalk fraktioniert.

Herstellung der Lösungen. — Das Azetat wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und rasch in eine gewogene, verkorkte Röhre übertragen; der Kork war, um ihn vor der Einwirkung der Flüssigkeit zu schützen,

mit Zinnfolie überkleidet. Nun wurden abgemessene Mengen von Azeton und Wasser bzw. Benzol und Alkohol zugesetzt und das Gewicht der Zusätze bestimmt. Durch zeitweises gründliches Schütteln wurde das Azetat zur Auflösung gebracht und die Lösung wenigstens eine Woche lang stehen gelassen.

Bestimmung der Dichte. — Die Dichtebestimmungen erfolgten mittelst eines kleinen, verschließbaren Pyknometers (Kapazität 16 ccm). Die Lösung wurde aus der Röhre mittelst komprimierter Luft ins Pyknometer gepreßt, bis der Flüssigkeitsmeniskus die Marke erreichte. Das Pyknometer kam dann für 20 — 30 Minuten in den Thermostaten (25°C), der Meniskus wurde auf die Marke eingestellt und das Pyknometer gewogen. In Anbetracht der hohen Viskosität der Lösung war die Genauigkeit der Bestimmung keine sehr große, weswegen die spezifischen Gewichte bei 25° nicht in Dichten umgerechnet und auch keine Korrektur für den Luftauftrieb durchgeführt wurde.

Die Viskositäten wurden mit einem U-förmigen Ostwald'schen Viskosimeter mit genügend weiter Kapillare bestimmt. Mittelst komprimierter Luft wurden die Flüssigkeiten in das Instrument überführt und nach halbstündigem Verweilen im Thermostaten die Ausflußzeit mittelst Stoppuhr auf $\frac{1}{5}$ Sekunde bestimmt. Die Dimensionen des Viskosimeters waren derart, daß eine reine Zuckerlösung von der Dichte $D_4^{25} = 1,25225$ eine Ausflußzeit von $48\frac{3}{4}$ Sekunden benötigte. Nach den Versuchen von Heber Green [Journ. Chem. Soc. **93**, 2023 (1908)] hat diese eine Viskosität von 0,2040 C. G. S.-Einheiten. Der verwendete Thermostat (Lowry'sches Modell) gestattete

ein Konstanthalten der Temperatur innerhalb $0,02^{\circ}\text{C}$.

Die Ergebnisse sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle I.
Azeton-Wasser-Lösungen.

Wasser Proz.	Mol Wasser Proz.	Dichte	Ausfluß- zeit Sekunden	$d \times t$
0,0	0,0	0,8090	325	263
0,64	2,14	0,8106	249	202
1,10	3,66	0,8123	208	169
2,34	7,56	0,8135	155	126
2,46	7,95	0,8169	152	124
2,66	8,53	0,8167	145	118
3,90	12,15	0,8200	131	107
4,98	15,20	0,8249	122	101
6,56	19,35	0,8278	115	95
7,66	22,70	0,8478	138	117
9,50	26,80	0,8364	147	122
14,12	36,68	0,8522	160	136
18,42	43,70	0,8641	197	170,3
24,02	52,20	0,8803	255	224
29,00	58,70	0,8930	320	286

Tabelle II.
Azeton-Benzol-Lösungen.

Benzol Proz.	Mol Benzol Proz.	Dichte	Ausfluß- zeit Sekunden	$d \times t$
1,33	1,05	0,8106	330	266
2,43	1,93	0,8115	363	294
4,95	3,95	0,8117	394	320
9,65	7,73	0,8175	428	350
14,50	11,75	0,8217	500	411
18,70	15,50	0,8278	626	519
24,20	24,20	0,8326	1,015	845
33,10	33,10	0,8414	2,049	1,724
43,20	—	Aus- fällung	—	—

Tabelle III.
Azeton-Aethylalkohol-Lösungen.

Alkohol Proz.	Mol Alkohol Proz.	Dichte	Ausfluß- zeit Sekunden	$d \times t$
0,51	0,68	0,8096	329	266
2,59	3,42	0,8097	249	202
5,18	6,16	0,8094	180	146
10,28	13,35	0,8104	180	146
15,74	20,20	0,8123	172	140
20,26	25,42	0,8123	169	137
24,88	31,30	0,8127	165	134
30,22	37,70	0,8128	165	134
37,96	45,60	0,8147	185	151

Das nächste auf die letzten in den Tabellen verzeichneten Mischungen folgende Gemisch enthielt 5—10 Proz. mehr von der Flüssigkeit als jene und bewirkte in jedem Falle Ausfällung des Azetates.

Die für die drei Gemische erhaltenen Kurven sind sehr verschieden. Während Benzol einen Anstieg der Reibung bewirkt, tritt bei Wasser und Alkohol ein anfänglicher Abfall derselben ein. Es wird beabsichtigt, die Untersuchungen auf weitere Flüssigkeiten auszudehnen und

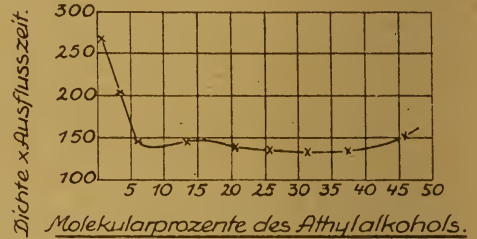


Fig. 1.

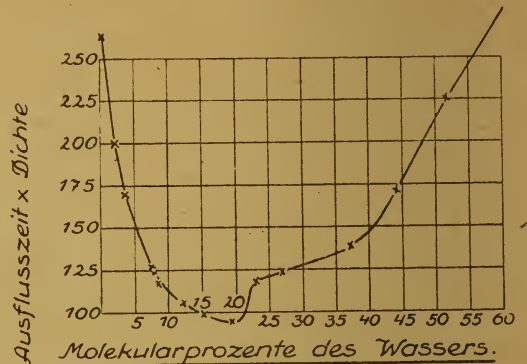


Fig. 2.

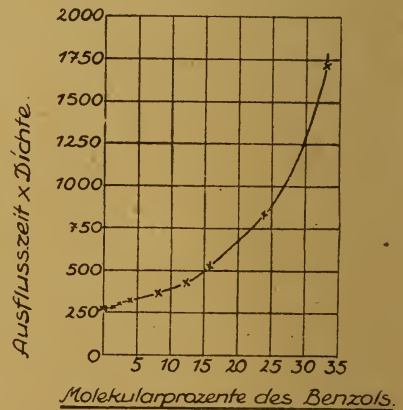


Fig. 3.

namentlich die Kurven im Fällungsgebiet näher zu verfolgen. Da andere Azetate vermutlich sich verschieden verhalten, sollen auch Zelluloseazetate, die nach anderen Fabrikationsverfahren hergestellt wurden und andere Eigenschaften zeigen, sowie andere Azetatkonzentrationen untersucht werden.

Nichtwässerige kolloide Systeme mit besonderer Berücksichtigung der Nitrozellulose.

Von F. Sproxtton, B. Sc., F. J. C.

Nahezu alle Lösungsmittel für Nitrozellulose enthalten die Carbonylgruppe, sei es in Form eines Ketons, eines Esters oder einer Azetylgruppe. Jedoch gibt es einige Ausnahmen, unter denen Aetheralkohol, namentlich im Hinblick auf die ausgedehnte Verwendung, die diese Mischung in den entsprechenden Industriezweigen während des Krieges fand, von großer Bedeutung ist. Baker¹⁾ untersuchte die Viskosität von Aetheralkoholmischungen und schloß daraus, daß in solchen Mischungen eine Dissoziation des (assoziierten) Alkohols stattfindet; die aber von der Bildung eines Aetheralkoholkomplexes begleitet wird, auf welchem die Auflösung der Nitrozellulose zurückzuführen ist. Kürzlich wurde von Gibson und Mc Call²⁾ die Wirkung von Aenderungen des Verhältnisses Aether zu Alkohol auf die Viskosität der ätherisch-alkoholischen Lösungen von Nitrozellulose untersucht. Die beiden Autoren fanden, „daß das Lösungsoptimum der Nitrozellulose von ihrem Stickstoffgehalt abhängt und daß bei höherem N-Gehalt das optimale Lösungsmittel einen größeren Gehalt an Aether erfordert“. Diese Schlußfolgerung ist aber vielleicht nicht einwandfrei. Die Zusammensetzung des optimalen Lösungsmittels mag ja mit dem N-Gehalt variieren, trotzdem aber direkt von einem Faktor abhängig sein, der sich gewöhnlich gleichzeitig mit dem N-Gehalt ändert, wie beispielsweise der Gehalt an freien Hydroxylgruppen in der Nitrozellulose. Nicht alle Hydroxylgruppen sind in der Nitrozellulose verestert und trockene Nitrozellulose nimmt in einer Wasserdampf-atmosphäre Feuchtigkeit auf. Tatsächlich ist Will³⁾ im Jahre 1905 zu dem Schluß gekommen, daß die Summe des N-Gehaltes in Prozenten und der absorbierten H₂O-Menge gleich 14,6 ist. Diese Schlußfolgerung gründete sich auf die Untersuchung von 65 Proben von Nitrozellulose. Macdonald's⁴⁾ Untersuchungen über die Zusammensetzung der beim Verdrängungsprozeß abgegebenen Säuren erklären sich am besten durch Annahme einer geringen Hydrolyse der

Nitrozellulose, wobei die nitrierenden Säuren durch Wasser ersetzt werden. Renker⁵⁾ zeigte, daß zum Zweck der Entfernung des Alkohols getrocknete Zellulose, auch nach Trocknen bei 130°C noch Spuren von Alkohol festhält. Es ist daher nicht unmöglich, daß die freien Hydroxylgruppen der Nitrozellulose Alkohole-moleküle an sich ziehen, die anderweitig an der Bildung des Lösungskomplexes teilnehmen und daß das optimale Aether-Alkohol-Verhältnis zur Lösung verschiedener Nitrozellulosen vom Prozentgehalt der Hydroxylgruppen in denselben abhängig ist. Eine einfache Rechnung zeigt, daß, wenn — 1. Will's Verallgemeinerung zutrifft, 2. wenn die Hygroskopie der Nitrozellulose ein Maßstab für den freien Hydroxylgehalt der letzteren ist und 3. wenn die freien Hydroxylgruppen dem Aether-Alkoholgemisch Alkohol entziehen, — die Resultate von Gibson und Mc Call qualitativ mit der Theorie, daß die Lösungswirkung des Aether-Alkoholgemisches auf der Bildung eines bestimmten Aether-Alkoholkomplexes beruht, in Uebereinstimmung sind. Baker's Theorie ist aber trotzdem durch die Befunde Gibson's und Mc Call's nicht definitiv widerlegt. Chandelot stellte 1912⁶⁾ die interessante Tatsache fest, daß feuchte Nitrozellulose in Aetheralkohol löslicher ist als trockene. Masson und Mc Call⁷⁾ haben kürzlich die Viskosität von Nitrozellulose in Mischungen von Azeton und Wasser eingehender untersucht und gezeigt, daß das Viskositätsminimum nicht bei Lösungen mit trockenem Azeton, sondern bei solchen liegt, die einen kleinen Prozentgehalt Wasser enthalten; dieser variierte für eine Probe von Nitrozellulose vom N-Gehalte 12,3 Proz. zwischen 8 bis 10 Proz. und für eine solche vom N-Gehalte 13 Proz. zwischen 6 bis 7 Proz. Auch hier scheint es, daß die freien Hydroxylgruppen die Löslichkeitsverhältnisse der Nitrozellulose beeinflussen und daß der in Lösung gehende Teil tatsächlich aus Nitrozellulose plus den durch die freien Hydroxylgruppen angezogenen Wassermolekülen besteht.

¹⁾ Baker, Trans. 1913, 653.

²⁾ Gibson und Mc Call, Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 172T—176T (1920).

³⁾ Will, Mitt. Zentralst. f. wiss.-techn. Unters. Nr. 4, 1—33 (Berlin 1904).

⁴⁾ Macdonald, Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 251 (1911).

⁵⁾ Renker, Ueber Bestimmungsmethoden der Zellulose (Berlin 1909); Analyst 35, 71 (1910).

⁶⁾ Chandelot, Bull. Soc. Chim. Belg. 26, 495 bis 506 (1912).

⁷⁾ Masson und Mc Call, Trans. 117, 819—823 (1920).

Mardles, Moses und Willstrop⁸⁾ stellten fest, daß ein Wassergehalt bis 6 Proz. das Lösungsvermögen des Azetons für Zelluloseazetat vergrößert; ihre Abhandlung enthält zahlreiche interessante Angaben über diesen Zelluloseester. Eine ihrer Untersuchungsmethoden betrifft die Bestimmung der sog. „Uebergangstemperatur“, d. h. der Temperatur, bei welcher eine das Zelluloseazetat zunächst nicht lösende Flüssigkeit sich als Lösungsmittel verhält. Da es viele „Uebergangstemperaturen“ gibt, möge die hier erwähnte als „Tyndallpunkt“ bezeichnet werden. Wenn ein Lösungsmittel durch ein indifferentes Nichtlösungsmittel (z. B. Petroleum), verdünnt wird, so steigt die Uebergangstemperatur und durch Extrapolation kann ein Wert für die Uebergangstemperatur, z. B. des Petroleums, gefunden werden. Dieser Wert ist wohl eine Fiktion, da er häufig weit über der Zersetzungstemperatur des Zelluloseazetates liegt, aber als Maßstab des Lösungsvermögens ist er von Nutzen. Bei vielen binären Mischungen zeigte sich, daß die Kurve, die den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der Uebergangstemperatur herstellt, ein Minimum aufweist. Derartige Resultate sind natürlich jenen bei der Untersuchung der Viskosität von Nitrozellulose in Aether-Alkoholmischungen erhaltenen parallel, und es ist von Interesse, festzustellen, daß die Minima in den Gemischen von Tetrachloräthan und Alkohol, Butylformiat und Alkohol, Methylbenzoat und Alkohol sehr angenähert bei solchen Mischungen liegen, bei welchen die Mengen der Komponenten in einfachen molekularen Verhältnissen stehen, was wiederum darauf hindeutet, daß die Löslichkeit auf der Bildung eines Molekülkomplexes in solchen Gemischen beruht, deren Komponenten für sich allein Nichtlösungsmittel sind.

In einem Beitrag für den dritten „British Association Report on Colloid Chemistry“ erwähnte ich eine andere Methode zur Untersuchung solcher binärer Gemische, welche darin besteht, daß man bei einer Nitrozellulose von unvollständiger Löslichkeit den in verschiedenen Flüssigkeitsgemischen gelösten Anteil bestimmt. Alkohol und Toluol zeigen für die untersuchten Proben ein Maximum des Lösungsvermögens, wenn die Konzentrationsverhältnisse einem Molekularverhältnis von drei Molekülen Alkohol zu einem Molekül Toluol entsprechen. Die Kurve des Lösungsvermögens eines Toluol-Azeton-

gemisches zeigt ein Maximum; das Lösungsvermögen nimmt mit Zunahme des Toluolgehaltes immer mehr ab. Zusatz einer konstanten Menge von Petroläther zum Alkohol-Toluolgemisch ändert nicht die Stellung des Maximums, sondern vermindert das Löslichkeitsvermögen im ganzen Kurvenbereich. Die gleiche Methode wurde verwendet, um die Lösungskraft von Alkohol-Tetrachloräthangemischen für Azetylzellulose zu bestimmen. In Mischungen, die zwischen 20 bis 60 Proz. Alkohol enthielten, war eine fast vollständige Lösung zu beobachten. Es muß betont werden, daß diese Methode nicht annähernd so empfindlich ist wie die Viskositätsmethode und auch weniger empfindlich als die Uebergangstemperaturmethode, daß sie aber gewisse technische Vorteile hat. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Lösungsvermögen von Flüssigkeitsgemischen für Zelluloseester mit folgenden Methoden untersucht werden kann:

1. Mittelst Viskositätsmessungen, wobei angenommen wird, daß die besten Lösungsmittel Lösungen von kleinster Viskosität ergeben;
2. mittelst Bestimmungen der Uebergangstemperatur, d. i. jener Temperatur, bei der eine Flüssigkeit oder ein Flüssigkeitsgemisch zum Lösungsmittel wird;
3. mittelst Bestimmung der Menge eines indifferenten Verdünnungsmittels, deren Zusatz eben noch keine Fällung hervorruft;
4. mittelst Bestimmung des aus einer Probe von unvollständig löslichen Zelluloseestern gelösten Anteils.

Es wäre verfrüht zu behaupten, daß alle diese vier Methoden zum selben Resultat führen, jedoch habe ich bisher damit keine einander widersprechenden Resultate erhalten.

Duc laux und Wollmann⁹⁾ schieden aus einer Azetonlösung von Nitrozellulose mittelst Wasser oder wässriger Azetonlösung verschiedene Fraktionen von sehr verschiedenen Viskositäten ab, die aber trotzdem gleichen N-Gehalt aufwiesen. Da diese Behandlung der Behandlung der Nitrozellulose mit wässriger Azetonlösung von verschiedenem Wassergehalt entspricht, so wird also auch auf letzterem Wege eine Fraktionierung der Nitrozellulose vermutlich erfolgen, und es ist möglich, daß die oben erwähnte Methode 4 diese Wirkung hat. Was die tatsächliche Peptisation der Nitrozellulose anlangt, so ist dem Bancroft'schen Bericht im zweiten „British Association Report“ nur wenig

⁸⁾ Mardles, Moses und Willstrop, Advisory Committee for Aeronautics; Reports and Memoranda Nr. 568.

⁹⁾ Duc laux und Wollmann, Bull. Soc. Chim. 27, 414—420 (1920).

hinzuzufügen. Bei der Besprechung der zeitlichen Viskositätsänderungen von Aether-Alkohol- und Azetonlösungen von Nitrozellulose heben Masson und Mc Call¹⁰⁾ hervor, daß anscheinend hier zwei Vorgänge im Spiele sind: 1. Die Adsorption des Lösungsmittels, die von einer Dispersion des resultierenden Gels begleitet wird; 2. eine Änderung im bereits dispergierten Gel, die vielleicht dessen Aggregatzustand betrifft und nicht notwendig von einer Änderung der prozentualen Zusammensetzung begleitet sein muß. Ich habe das Bestehen der beiden unter 1. erwähnten Erscheinungen gelegentlich der Herstellung von Nitrozelluloselösungen beobachtet. Wenn beispielsweise Zelloidin (eine besondere Art der Nitrozellulose in Form kleiner Würfel) mit einer Mischung von 80 Proz. Alkohol und 20 Proz. Azeton bedeckt und ruhig stehen gelassen wird, so bemerkt man nach einigen Tagen mitunter das Auftreten zweier Grenzschichten. Die untere, die von einem in der Mitte des Würfels befindlichen Kern von ungequollener Zellulose geschieden ist, ist gewöhnlich gewellt (entsprechend der ursprünglichen Oberfläche des festen Zelloidins) und durch eine deutliche Differenz im Brechungsquotienten von der darüberliegenden Schicht geschieden. Wenige Millimeter über jener kann eine horizontale Schicht beobachtet werden, die oft durch eine Schicht feinen Staubes markiert ist, der durch das Lösungsmittel durchgefallen und von der langsam diffundierenden, viskosen Lösung aufgehalten wurde. Die untere Schicht stellt augenscheinlich den Bereich des gequollenen Gels, die obere jenen des Dispersionsprozesses vor. Die Tatsache, daß die obere Schicht horizontal ist, deutet darauf hin, daß die Viskosität dieser Phase niedrig genug ist, um eine relative Bewegung in der Flüssigkeit zu gestatten.

Die Kolloidchemie der Fabrikation von festem Zelluloid ist schwierig und verwickelt. Entgegen einer weitverbreiteten Ansicht haben wir es in keinem Stadium der Fabrikation mit einem Sol zu tun, wenn wir von der bloß vorübergehenden Bildung eines solchen an der Oberfläche der faserigen Nitrozellulose bei der ersten Berührung mit dem flüssigen Lösungsmittel absehen. Die verwendete Menge des flüssigen Lösungsmittels ist geringer als jene, welche die Nitrozellulose bei ihrer vorläufigen Quellung im überschüssigen Lösungsmittel aufzunehmen imstande wäre; da das vorübergehende Quellungsprodukt in diesem Falle ein Gel vorstellt,

so folgt daraus, daß die Herstellung des festen Zelluloids aus Nitrozellulose in der allmählichen Ueberführung eines Gels in einen festen Körper besteht. Diese Umwandlung wird durch einen Verlust an Lösungsmittel bewerkstelligt, der einen Gewichts- und Volumverlust zur Folge hat, während die mechanischen Eigenschaften des schließlich resultierenden Materials unzweifelhaft von seiner Behandlung im plastischen Zustand beeinflusst werden. Im „British Association Report“ habe ich einiges über das Verhältnis des Gewichtsverlustes zum Volumverlust mitgeteilt. Daß der Bereich der Dichte aller möglichen Alkohol-Kampferlösungen bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr kleiner ist, so ist es interessant, zu konstatieren, daß die Werte für dieses Verhältnis innerhalb dieses Bereiches sinken. Im Austrocknungsprozeß ist der Verlust an Lösungsmittel zunächst ein sehr rascher; es bildet sich aber an der Oberfläche eine Haut von härterem und dichterem Zelluloid und mit der Zunahme der Dicke dieser Haut wird das Austrocknen immer mehr verlangsamt. Selbst bei mäßig dicken Schichten (z. B. 1 cm und darüber), welche keinen beobachtbaren Gewichtsverlust mehr zeigen, ist das Zelluloid in der Mitte weicher als an der Oberfläche, welcher Umstand bei jeder Untersuchung der Elastizität in Betracht gezogen werden muß, denn die übliche mathematische Theorie der elastischen Erscheinungen setzt die Homogenität des Materials voraus. Man betrachtet das schließlich erhaltene Material als eine feste Lösung von Kampfer und Nitrozellulose; wahrscheinlich bilden aber auch die zurückgebliebenen Spuren von Alkohol einen wesentlichen Bestandteil dieses Systems. Die Ursachen der Plastizität des erwärmten Zelluloids (eine seiner wertvollsten Eigenschaften) führen zu interessanten Ueberlegungen. Nitrozellulose besitzt keinen Schmelzpunkt, da sie sich vor Erreichung eines solchen zersetzt. Kampfer schmilzt bei 182,5°C. Zelluloid wird bei 80°C deutlich plastisch. Daher ist der Schmelzpunkt dieser Mischung, wenn man diesen Ausdruck hier gebrauchen darf, weit unter jenem der beiden Komponenten. Die anwesenden Alkoholspuren drücken ohne Zweifel den Schmelzpunkt noch weiter unter jenen, den Kampfer und Nitrozellulose für sich allein hätten. Es sei vorübergehend bemerkt, daß Kampfer mit mehreren festen Körpern bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Gemische bildet und möglicherweise ist dies eine der Eigenschaften, die die Verwendbarkeit des Kampfers in der Zelluloid-industrie bedingt. Die meisten der zeitweise

¹⁰⁾ Masson und Mc Call, loc. cit.

als Kampferersatz gebrauchten Substanzen haben einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als dieser, aber trotzdem wird das mit ihnen hergestellte Zelluloid nicht etwa bei niedrigeren Temperaturen plastisch. Es scheint daher, daß die Plastizität des warmen Zelluloids nicht vom Schmelzpunkt des festen Lösungsmittels abhängt, sondern durch die Eigenschaften der aus Nitrozellulose, festem und flüssigem Lösungsmittel bestehenden, komplexen, festen Lösung bedingt ist. Beim Arbeiten mit ungewöhnlichen Materialien trifft man häufig auf die Grenzen der gegenseitigen Löslichkeit und es kommt dann zu der in der Industrie als „Exsudation“ bezeichneten Erscheinung. Mardles, Moses und Willstrop¹⁾ erwähnen gelegentlich Fälle

¹⁾ Mardles, Moses und Willstrop, loc. cit.

von Kristallbildungen an Azetylzellulosefilms. Diese Abtrennung des festen Lösungsmittels ist zweifelsohne von seiner Löslichkeit im flüssigen Lösungsmittel und in der Nitrozellulose abhängig; eine nähere Untersuchung wäre von Interesse, wenngleich die experimentellen Schwierigkeiten sehr bedeutende sind. Bei Kampfer habe ich diese Erscheinung nicht beobachtet, wahrscheinlich 1. wegen der hohen gegenseitigen Löslichkeit von Kampfer, Nitrozellulose und Alkohol und 2. wegen des hohen Dampfdruckes des Kampfers bei gewöhnlicher Temperatur, der ein sofortiges Verflüchtigen desselben zur Folge hat. Wahrscheinlich dürfte man sie in Proben von ungewöhnlich hohem Kampfergehalt beim Austrocknungsprozeß gleichfalls feststellen.

Ein Beitrag zur Dispersoidanalyse nichtwässriger Systeme.

Von Wolfgang Ostwald und Paul Wolski¹⁾.

1. Vorbemerkungen. Obgleich das Studium nichtwässriger Dispersoide besonders in technischer Hinsicht von anerkannter Wichtigkeit ist — die Wahl dieses Gegenstandes als eines Themas der diesjährigen Diskussion beweist es —, finden sich doch nur wenige Untersuchungen über gewisse dispersoidchemische Grundeigenschaften solcher Systeme. Wir sind z. B. gewöhnt, Lösungen von Nitrozellulose als „kolloid“ anzusprechen. De Moenthal²⁾ hat in der Tat gefunden, daß solche Lösungen in Azeton durch Schweinsblase und Pergamentpapier nicht dialysieren und keinen „osmotischen“ Druck ausüben. Demgegenüber finden aber J. Duclaux und E. Wollman³⁾ bei Verwendung von denitrierten Kollodiummembranen deutliche „osmotische“ Drucke und wenigstens teilweise Dialyse. Noch unsicherer sind unsere Kenntnisse z. B. über Größe des Dispersitätsgrades der Lösungen von Harzen, Fetten, Ölen, Farbstoffen usw. in organischen Dispersionsmitteln. Wir schließen indirekt z. B. aus der steilen Viskositäts-Konzentrations-Funktion, aus der Entstehung von Gallerten oder aus Quellungserscheinungen gelegentlich auf die kolloide Beschaffenheit solcher Systeme. Eine genauere Kennzeichnung z. B. mit den klassischen Me-

thoden der Diffusion und Dialyse fehlt aber fast immer.

Der Hauptgrund für das Fehlen solcher Untersuchungen liegt vermutlich auf methodischem Gebiete. Es ist nicht ohne weiteres angängig, die für wässrige Dispersoide entwickelten Methoden, Membranen usw. auch auf nichtwässrige Systeme anzuwenden. Untersucht man z. B. die Dialyse von Azetonlösungen durch Pergamentpapier, so muß man vorher feststellen, daß es für diese Membran sowohl diffundierende als auch nicht diffundierende Azetonlösungen gibt. Ein immer negativer dialytischer Effekt würde ebenso wie ein immer positiver zeigen, daß die Membran in dem betreffenden Lösungsmittel entweder zu dicht oder zu durchlässig ist, um eine Differenzierung nach dem Dispersitätsgrade zu gestatten. Es kommt nicht nur darauf an, daß die Membran an und für sich eine Gelstruktur besitzt, vielmehr muß der Schrumpfungs- oder Solvatationsgrad der Membran auch in dem betreffenden organischen Lösungsmittel geeignete mittlere Werte besitzen.

Im folgenden soll ein kleiner Beitrag zur dispersoidanalytischen Methodik für solche Systeme gegeben werden, deren Dispersionsmittel 96—97prozentiger Alkohol ist. Die Wahl gerade dieser Alkoholkonzentration ist nicht willkürlich, sondern das Ergebnis praktischer Erfahrungen mit alkoholischen Dispersionsmitteln verschiedener Konzentration. Es hat sich unter anderem gezeigt, daß bei dieser

¹⁾ Eingesandt auf Aufforderung.

²⁾ De Moenthal, Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 782 (1911).

³⁾ J. Duclaux und E. Wollman, Compt. rend. 152, 1580 (1911); Bull. soc. chim. [4] 27, 414 (1920); Le Caoutchouc et la Guttapercha 1920, 10579.

Konzentration viel stabilere und besser reproduzierbare Verhältnisse vorliegen als bei Verwendung z. B. von Alkohol höherer Konzentration. Auch in bezug auf technische Anwendungen ist diese Konzentration besonders interessant. Ueber Versuche mit anderen Dispersionsmitteln wird später berichtet werden. — Nicht veröffentlichte Untersuchungen über Dialysatoren für Organosole hat der Verfasser schon vor vielen Jahren angestellt. Die hier mitgeteilten Versuche sind neu und in Gemeinschaft mit Dr. P. Wolski ausgeführt.

2. Herstellung eines stabilen Alkosols zu Kontrollzwecken. Wie weiter unten gezeigt wird, ist es sehr leicht, molekulardisperse, d. h. dialysierende und diffundierende alkoholische Lösungen herzustellen, nicht jedoch ebenso beständige Alkosole. Andererseits ist die Herstellbarkeit eines einigermaßen beständigen Alkosols als Eichflüssigkeit die Voraussetzung für die im folgenden zu beschreibenden Versuche. Von verschiedenen Alkosolen (Ag, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 usw.) erwies sich bei weitem am geeignetsten das Quecksilbersulfid-Alkosol, das schon von A. Lottermoser hergestellt worden ist. Man geht aus von einer beliebig konzentrierten, auch gesättigten (ca. 10prozentigen) Lösung von Quecksilbercyanid $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ in 97prozentigem, aber nicht stärkerem Alkohol. In diese wird längere Zeit z. B. 10 Minuten in kräftigem Strome H_2S eingeleitet. Gelegentlich auftretende Flocken werden bei längerem Einleiten wieder peptisiert. Es entsteht ein tief dunkelbraunes, sehr farbkraftiges Sol, das sich mit 97prozentigem Alkohol verdünnen läßt, wobei nochmaliges Einleiten von H_2S stabilisierend wirkt. Geschlossen aufbewahrt ist das Sol monatelang haltbar. Ein gewisser Ueberschuß von H_2S scheint auf seine Stabilität besonders günstig zu wirken. Auch kleine Mengen von Harzen wirken stabilisierend.

Frische H_2S -haltige Sole können mit dem gleichen Volum Aether versetzt werden, ohne auch nach zweitägigem Stehen auszufallen. Dies ist von Wichtigkeit für einige der folgenden Versuche.

Als ein typisch molekulardisperses System in 97prozentigem Alkohol sei Nachtblau empfohlen, das bekanntlich in Wasser typisch kolloid ist.

Die im folgenden beschriebenen Dialysatoren und Diffusionsanordnungen lassen sich am besten mit Quecksilbersulfid-Alkosol einerseits, alkoholischem Nachtblau andererseits prüfen.

3. Dialysatoren für Alkosole. Von Membranen, die eine dialytische Differenzierung von Dispersoiden in 97prozentigem Alkohol ermöglichen, seien folgende genannt:

- a) Gewöhnliches Pergamentpapier,
- b) Kollodiummembranen.

Diese werden nach demselben Prinzip hergestellt, wie sie der Verfasser früher für die Herstellung von analytischen Dialysatoren für Hydrosole beschrieben hat⁴⁾. Extraktionshülsen aus Papierstoff werden mit 97prozentigem Alkohol getränkt. Die noch feuchten Hülsen werden mit einer pharmazeutischen vierprozentigen Kollodiumlösung zum ersten Male ausgegossen. Hierauf werden die Hülsen an einem warmen Platze scharf trocken gelassen, so daß sie sich mit dem Finger trocken anfühlen und auch der Aethergeruch verschwunden ist. Hierauf folgt der zweite Guß mit derselben Kollodiumlösung und nochmaliges Trocknen in gleicher Weise, worauf die Dialysatoren gebrauchsfertig sind.

Beim Gebrauch ist darauf zu achten, daß Außen- und Innenflüssigkeit gleiche Höhe haben; bei Ueberdruck werden diese Dialysatoren (auch die im folgenden beschriebenen) leicht undicht. Bei längerem Stehen löst sich ein Teil Kollodium in 97prozentigem Alkohol, ohne daß jedoch die Hülsen deswegen undicht werden müssen.

- c) Kautschukmembranen.

Zur Verwendung kommt eine dickflüssige ätherische Lösung von ungeräuchertem Crepe, wie sie bei längerem Stehen eines Ueberschusses von Kautschuk mit Aether unter Lichtabschluß sich bildet. Verdünntere dünnflüssige Kautschuklösungen haben keine guten Resultate ergeben. Es werden genau wie bei den Kollodiummembranen in der mit Alkohol angefeuchteten Hülse zwei Schichten gegossen mit Trockenpausen von 5—10 Minuten.

- d) Gelatinemembranen.

Eine einprozentige unter Thymol gealterte Lösung wurde benutzt. Herstellung wie in den vorhergehenden Fällen, nur mit dem Unterschied, daß die zwei Trockenpausen je 24 Stunden betragen müssen.

4. Eine alkoholische Gallerte für Diffusionsversuche. Ein besonders demonstratives Verfahren der Dispersoidanalyse ist bekanntlich das Ueberschichten einer ge-

⁴⁾ Siehe z. B. Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Dresden 1920), 22.

eigneten Gallerte mit der zu untersuchenden Lösung. Besonders bei gefärbten Systemen gibt das Hineintreten der Lösung in die Gallerte oder auch schon das Unschärfwerden der Berührungsfläche sehr schnell und einfach die Möglichkeit, kolloide und molekular-disperse Systeme zu unterscheiden. Für alkoholische Systeme lassen sich hierfür geeignete Gallerten aus Kollodium auf folgende Weise herstellen.

a) Zunächst kann man unmittelbar Stücke von nitrierter Baumwolle, wie sie z. B. als Zelloidin in Schering in den Handel kommen, in die zu analysierende Lösung hineinlegen und nach Abspülen und Aufschneiden ein etwaiges Eindringen feststellen. Dieses in durchsichtigen Blöcken gelieferte Gel soll ca. 38 Proz. Nitrozellulose und nur Alkohol als Dispersionsmittel enthalten. Tatsächlich sind aber noch etliche Prozent Aether darin, wie der Geruch zeigt. Durch mehrmaliges Auswaschen mit 97prozentigem Alkohol kann der Aether jedenfalls teilweise entfernt werden. Die Nitrozellulose löst sich dabei nur spurenweise.

In solche Stücke wandert z. B. Nachtblau und Magdalarot in Alkohol nach wenigen Stunden tief hinein, während das HgS-Sol auch nach tagelanger Einwirkung nicht eindringt.

b) Bei der Herstellung von alkoholischen Kollodiumgallerten für den üblichen Reagensglas-Versuch ergeben sich folgende Schwierigkeiten: Auch alkoholreiche Kollodiumlösungen gelatinieren nicht wie Gelatinelösungen bei Abkühlung und mit der Zeit. Vielmehr tritt Gallertbildung nur ein bei Aenderung der Konzentration und der Zusammensetzung des Dispersionsmittels. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, möglichst ätherfreie Gallerten herzustellen. Folgender Weg ergab bisher die besten Resultate:

Die Kollodiumwatte wurde zerkleinert und mit der gleichen Gewichtsmenge Aether bis zur völligen Auflösung (4—6 Stunden) stehen gelassen. Die Lösung wird mit dem vierfachen Volum Alkohol verrieben und bei 50—60° bis zur Dickflüssigkeit eingedampft. Hierauf wird ein zweites Mal ebensoviel Alkohol zugesetzt, wieder verdampft und der Vorgang eventuell noch einige Male wiederholt. Man erhält zum Schluß eine etwas trüb gewordene, dickflüssige Lösung von etwa dem dreifachen Volum der ätherischen Ausgangslösung (= ca. 6 Proz. Nitrozellulose), die nur noch schwach nach Aether riecht. Das Kennzeichen für die „Reife“ der Lösung ist starke Hautbildung auf der Oberfläche. Man gießt die Lösung in Reagenströhen und läßt sie etwa 24 Stunden bei

Zimmertemperatur stehen. Es entsteht zunächst eine Haut, die sich allmählich weiter verdickt, obschon der untere Anteil der Kollodiumlösung zuweilen noch lange flüssig bleibt. Die Hautbildung gibt der Versuchsanordnung also zuerst den Charakter eines Dialysators, der sich aber allmählich von selbst in die bekannte Versuchsanordnung einer Gallertendiffusion umwandelt. Da die letzten Spuren Aether anscheinend mit großer Hartnäckigkeit festgehalten werden, ist es nötig, daß die zu untersuchenden Lösungen nicht ätherempfindlich sind. Letzteres ist, wie oben erwähnt, beim HgS-Alkosol der Fall. Zur Demonstration eines solchen Diffusionsversuches eignen sich wieder HgS-Sol und Nachtblau in alkoholischer Lösung.

5. Einige Resultate über Dialyse und Diffusion von Lösungen in 97 Proz. Alkohol. Zunächst sei hervorgehoben, daß das oben beschriebene HgS-Alkosol bei sämtlichen genannten Versuchsanordnungen weder dialysierte noch diffundierte, obschon es glatt durch das dichteste Papierfilter Schleicher und Schüll 602 e. h. hindurchging. Die beschriebenen Membranen und Gallerten waren also zweifellos kolloiddicht. Auch eine Koagulation an der Membran kann hierfür nicht verantwortlich gemacht werden, obschon eine solche in Dialysatoren gelegentlich beobachtet wurde. Es konnte vielmehr beobachtet werden, daß sich die Sole z. B. in Kollodium-Dialysatoren oder über Kollodium-Gallerten nur oberflächlich zugedeckt bis zu 10 Tagen tief dunkelbraun erhielten, ohne zu dialysieren oder zu diffundieren. Beim Abgießen liefen sie unzersetzt durch Barytfilter. Andererseits wurden natürlich auch häufig Dialysatoren erhalten, die undicht waren, und aus denen ebenfalls unzersetzt das Kolloid nach kurzer Zeit hindurchtrat. Es handelt sich also tatsächlich um eine mechanische Dichte der Membrane und Gallerten, nicht z. B. um chemische oder kolloidchemische Einwirkungen desselben auf das Sol.

Die dispersoidanalytische Untersuchung von Stoffen, die sich freiwillig in 97 Proz. Alkohol auflösen, ergab ein einigermaßen überraschendes Resultat. Es ist bisher nicht gelungen, einen in 97proz. Alkohol spontan löslichen Stoff zu finden, der nicht merklich dialysiert und diffundiert. Es zeigt sich, daß alle bisher untersuchten Lösungen dieser Art wenigstens teilweise molekular-dispers sind. Es ist zu vermuten, daß in 97prozentigem Alkohol besonders häufig sog. „konzentrationsvariable“ Dispersoide auf-

treten⁵⁾, das heißt Systeme, deren Dispersitätsgrad stark variiert mit der Konzentration und zwar abnimmt mit letzterer. Erst in konzentrierten Lösungen treten die Lösungseinheiten zu größeren Aggregaten zusammen. Bekanntlich finden wir ähnliche Verhältnisse z. B. auch bei Farbstoffen. Gleichzeitig sind solche Gebilde aber auch „polydispers“; sie enthalten nebeneinander molekulare und größere Aggregate vermutlich in einem ganz bestimmten Gleichgewichtsverhältnis.

Es sind nicht alle im folgenden aufgezählten Stoffe mit allen genannten Arten von Dialysatoren usw. geprüft worden, obschon die interessanteren Lösungen mit sämtlichen zur Verfügung stehenden Mitteln analysiert wurden. Die Mehrzahl der Versuche wurde mit Kollodium- und Gelatine-Dialysatoren sowie mit den Kollodiumgallerten ausgeführt. Mit Nachdruck sei indessen hervorgehoben, daß durchgehends verschiedenartige Membranen die gleichen Resultate ergaben. Stoffe, die durch mit Alkohol gehärtete Gelatine hindurchgingen, passierten auch Kollodium oder Kautschuk usw. Desgleichen wurde bei einer Nachprüfung der Dialysatoren mit HgS-Sol in der Mehrzahl der Fälle die Dichtigkeit der Dialysatoren nochmals hinterher festgestellt. Ergab sich Undichtigkeit, so wurde der Versuch wiederholt.

Es dialysierten und diffundierten:

Farbstoffe: Nachtblau, Magdalarot, Alkanin, Zyanin, Alizarin, Nigrosin (schwachviolett), ferner sechs verschiedenartige technische Spirituslacke usw.

Auffällig schnell diffundierte Jod in 97 prozentigem Alkohol.

Von Harzen dialysierten in 97 prozentigem Alkohol: Kolophonium, Mastix, Kopal, Damar, Burgunderharz, Guajak, Drachenblut usw.

Der Nachweis des Durchtritts erfolgt hier leicht durch Eintröpfeln der Außenflüssigkeit in ein Becherglas mit Wasser; oder verdünnter Aluminiumsulfatlösung; nach 24 Stunden Dialyse ergibt sich überall milchige Trübung.

Es dialysierten weiterhin alkoholische Lösungen von Leinöl, Bienenwachs, Neutralfetten wie Kokosfett, Schweineschmalz usw., ferner Kaprinsäure, Na-Palmitat, Natrium-Oleat, Aluminiumstearat. Auch hier läßt sich der Durchtritt wie bei den Harzen durch Eingießen in reichlich Wasser oder Aluminiumsulfatlösung leicht nachweisen. Eine Verwechslung mit dem,

wie erwähnt, spurenweise mit herausgelösten Kollodium ist leicht zu vermeiden, da dieses nicht milchig, sondern in Häutchen oder Schüppchen ausfällt.

Von besonderem Interesse ist, daß auch ein alkoholischer Eiweißkörper, das Zein, deutlich dialysierte. Er wurde gewonnen durch Extraktion von Maisgrieß mit 97 prozentigem Alkohol bei 50—60° und Filtration der gelblich gefärbten Lösung. Zu seinem analytischen Nachweis erwies sich besonders bequem Zusatz von Essbach-Reagens (Pikrinsäure + Zitronensäure) nach Verdünnung mit Wasser auf etwa das doppelte oder dreifache Volum. sowie die Xanthoprotein-Reaktion. Eingießen in Wasser erschien in diesem Falle nicht genügend, da ja auch lipoide Bestandteile in der Lösung enthalten sein konnten. Zein in 97 prozentiger Lösung diffundiert durch alle hier beschriebenen Membranen: Pergamentpapier, Kollodium, Kautschuk und Gelatine. Auch hier wurden die Dialysatoren nachträglich mit HgS-Sol geprüft. Eine Diffusion in Kollodiumgallerte hinein führte dagegen zu keinen überzeugenden Resultaten, da Zein im Gegensatz zum HgS-Sol schon durch geringe Mengen Aether ausgefällt wird.

Die Dialysierfähigkeit des Zeins in 97 prozentigem Alkohol ist von besonderem Interesse darum, weil es auf einen unzweifelhaft molekular dispersen Zustand dieses Eiweißstoffes oder doch eines großen Anteils desselben in dem genannten Dispersionsmittel hinweist. Es wäre sehr wünschenswert, diese Lösungen auch vom Standpunkte der physikalischen Chemie echter Lösungen aus zu untersuchen, z. B. Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen (z. B. unter vermindertem Dampfdruck) anzustellen. Bekanntlich haben sich die Bemühungen der Kolloidchemiker bis heute ganz vorwiegend darauf erstreckt, „kristalloide Stoffe“ im Sinne Graham's in den kolloiden Zustand überzuführen. Vielleicht zeigt der Fall des Zeins einen Weg, umgekehrt kolloide Stoffe im Sinne Graham's, oder allgemeiner: Stoffe von komplizierter chemischer Zusammensetzung auf gelindem Wege in den molekular dispersen Zustand überzuführen — durch Auflösen nämlich in einem passenden Lösungsmittel.

Zusammenfassung.

Es wird die Herstellung von Membranen und Gallerten beschrieben, die sich für die Dispersoidanalyse von Lösungen in 97 prozentigem Alkohol eignen, und zwar für dialytische wie für Diffusionsversuche.

⁵⁾ Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (6. Aufl. 1920), 39.

Ein besonders beständiges und zur Prüfung geeignetes Sol ist das Quecksilbersulfid-Alkosol, dessen Herstellung angegeben wird.

Es zeigt sich, daß alle bisher untersuchten Lösungen von Farbstoffen, Harzen, Neutral-

salzen, Fettsäuren, Seifen usw., die durch spontane Auflösung dieser Stoffe in 97prozentigem Alkohol entstehen, molekulardispers sind, oder doch ansehnliche molekulardisperse Anteile enthalten. Auch das Zein, der alkohollösliche Eiweißkörper des Mais, dialysiert merklich.

Mr. A. Highfield übt Kritik an der Theorie, daß ein Aether-Alkoholkomplex für die Lösung der Nitrozellulose verantwortlich wäre, da sie nicht mit sicherstehenden experimentellen Angaben vereinbar sei. Die Anwesenheit von Wasser sei ein Faktor, der nicht außer acht gelassen werden dürfe.

Dr. J. Masson führt aus, daß aus den Darlegungen nur auf eine gegenseitige, physikalische Beeinflussung der beiden Flüssigkeiten geschlossen werden könne. Aus den Dampfdruckkurven könne nicht das Bestehen einer chemischen Verbindung deduziert werden.

Sir Robert Robertson zeigte, daß die Hygroskopie der Nitrozellulose einen bedeutenden Einfluß auf ihre Löslichkeit in Aether-Alkohol-Gemischen hat. Bessere ternäre Diagramme seien erforderlich.

Mr. B. D. Porrit legt eine Untersuchung „Ueber den Einfluß von Licht und Sauerstoff auf Kautschuk“ vor.

Es wird auf die hervorragende Rolle hingewiesen, welche der Sauerstoff bei allen Veränderungen, die der Kautschuk bei seiner Lagerung, Verarbeitung und Verwendung erleidet, spielt. Schon seit mehr als hundert Jahren ist die rasche Verschlechterung des Kautschuks bekannt, die er, wenn er dem Lichte und der Luft ausgesetzt wird, erleidet. Diese Veränderungen erfolgen in zwei Stadien; das erste besteht im wesentlichen in einer physikalischen Aenderung, wobei der Sauerstoff hauptsächlich als Katalysator fungiert und der Kautschuk weich und zähe wird; es ist durch eine niedrige Viskosität der Lösung gekennzeichnet. Das zweite, das sog. „Verderben“, besteht in einer Oxydation unter anfänglicher Bildung eines weichen und zähen Oxydationsproduktes, das sich im weiteren Verlaufe in ein brüchiges Harz von unbestimmter Zusammensetzung verwandelt.

Es konnte der Einfluß des Lichtes auf die Viskosität einer Kautschuklösung und gleichzeitig die Schutzwirkung, welche die Einführung einer Substanz gewährt, die ultraviolette Strahlen ausgiebig absorbiert, festgestellt werden. Es liegt nahe anzunehmen, daß ein Kautschuk, von geringer Viskosität leichter der Oxydation unterliegt als ein solcher von normalem Verhalten; dies ist jedoch nicht notwendigerweise der Fall, denn die als „Mastikation“ oder „Mahlen“ bekannte mechanische Bearbeitung des Kautschuks hat gleichfalls eine sehr rasche Verminderung der Viskosität zur Folge, und trotzdem unterscheidet sich dieses Produkt, selbst wenn die Bearbeitung bis zum Extrem fortgesetzt wird, in seinen physikalischen Eigenschaften, in seiner Oxydierbarkeit und Beeinflußbarkeit durch Licht nicht von einem anderen normalen Kautschukprodukt.

Es ist daher wahrscheinlich, daß bei der Depolymerisation des Kautschuks durch Licht und Sauerstoff irgendwelche chemische Reaktionen vor sich gehen und Verbindungen gebildet werden, die als Oxydationskatalysatoren fungieren.

Die durch „Mahlen“ bewirkten Viskositätsänderungen scheinen sich überdies von jenen durch Licht und Sauerstoff bewirkten dadurch zu unterscheiden, daß im ersteren Falle bei nicht zu weitgehender Behandlung das Material die Tendenz hat, zu den mit der Luft nicht in Berührung stehenden Teilen seine ursprünglichen Eigenschaften wiederzugewinnen.

Es erübrigt sich noch die Wirkungen von Licht und Luft auf Kautschuk bei Anwesenheit von Schwefel zu besprechen.

Es ist von historischem Interesse, daß das erste Vulkanisierungsverfahren von Goodyear darin bestand, daß er die Kautschukgegenstände dem Sonnenlichte aussetzte, ein Verfahren, das unter dem Namen „Solarisation“ bekannt ist; mittelst Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf-quarzlampe konnte kürzlich gezeigt werden, daß eine Kautschuk-Schwefellösung, selbst bei Luftanwesenheit, rasch zu einer beständigen Gallerte erstarrt, wobei ein kleiner Teil des Schwefels in Verbindung tritt. Bei gewöhnlichem Tageslicht hingegen beschleunigt die Anwesenheit von Schwefel die Viskositätsverminderung und scheint auch bei Luftabwesenheit die Bildung der

Gallerte, die sonst sehr rasch erfolgt, zu hemmen. Interessant ist vielleicht die Tatsache, daß diese Gallerte an der Luft rasch wieder verflüssigt wird.

Wäre der Zufall nicht im Spiel gewesen, so hätte die Wirkung des Sauerstoffs im Sinne eines negativen Katalysators der Vulkanisation wahrscheinlich die Entwicklung der Kautschukindustrie auf Jahre hinaus gehemmt. Goodyear's Zufallsentdeckung der Vulkanisation im Jahre 1839 ist ebenso der Anwesenheit von Bleiverbindungen wie der von Schwefel in seiner Kautschukprobe, die zufällig durch ein in der Nähe befindliches Feuer erwärmt wurde, zuzuschreiben, denn die spätere technische Erfahrung hat gezeigt, daß eine befriedigende Vulkanisierung, wenn nicht positive Katalysatoren, wie Bleiglätte, anwesend sind, nur bei Luftabschluß möglich ist.

Dr. E. H. Rayner bespricht die Wirkung des Lichtes auf den Widerstand des Ebonits, die auf der Bildung von Schwefelsäure im Tageslichte beruht. Ein Ebonit, der durch Licht nicht verändert werden würde, wäre der Elektrizitätsindustrie sehr erwünscht.

Mr. B. D. Poritt bemerkt, daß die Schwefelsäure durch Oxydation des Schwefels im Kautschuk gebildet wird.

Die Fällung disperser Systeme.

Dr. R. S. Willows eröffnet die Verhandlungen über diesen Gegenstand.

Die Arbeiten Zsigmondy's über die rasche Koagulation von Goldsolen durch Elektrolyte und die theoretische Erklärung dieser Versuche durch Smoluchowski werden im allgemeinen Umriß skizziert und hervorgehoben, daß die Theorie rein statistisch ist und nichts über die daran beteiligten Kräfte aussagt.

Mr. J. N. Mukherjee sprach über den „Ursprung der Ladung eines Kolloidteilchens und die Neutralisation derselben durch Elektrolyte“.

Die Ladung einer Anzahl von Suspensoiden wurde auf die Adsorption eines gewöhnlichen Ions zurückgeführt. Die Wirkung der elektrischen Ladung einer Grenzfläche auf entgegengesetzt geladene Ionen wurde theoretisch unter der Voraussetzung, daß keinerlei chemische Reaktion zwischen Oberfläche und Ion stattfindet, untersucht und Gleichungen abgeleitet, welche den Zusammenhang zwischen der Aenderung der Adsorption mit der Konzentration und der Valenz und Beweglichkeit entgegengesetzt geladener Ionen darstellen. Die Ladungsumkehr durch elektrische Adsorption wurde diskutiert. Die Reihenfolge des Fällungsvermögens von Ionen in einer größeren Zahl von Fällen ist genau der Theorie entsprechend. Die Gleichungen sind mit den Messungen von Elissafoff über Elektroendosmose in befriedigender Uebereinstimmung. Die chemische Affinität der Oberflächenatome darf nicht immer vernachlässigt werden.

Die Koagulation anorganischer Suspensioide durch Emulsoide.

Von W. Clayton (M. Sc.).

Die gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener kolloider Sole wurde insbesondere an der gegenseitigen Fällung von Farbstoffen und an der Wirkung gewisser organischer Kolloide auf saure und basische Farbstoffe studiert. Als allgemeine Gesetzmäßigkeit wurde dabei festgestellt, daß entgegengesetzt geladene Kolloide einander nur innerhalb gewisser Konzentrationsverhältnisse ausfällen und dann auch nur, wenn Adsorption stattfindet¹⁾.

Ebenso ist die Fällung von Suspensionen durch Elektrolyte eingehend untersucht worden und es wurden auch Fälle verzeichnet, in welchen ein Nichtelektrolyt wie Harnstoff eine Fällung gewisser Kolloide bewirken kann. Die Fällung von Suspensoiden durch Emulsoide ist aber recht unsicher und in der Tat finden wir, daß die durch Wasser „peptisablen“ Kolloide wie Gelatine, Gummiarabikum, Dextrin, Seife oder Saponin viele Niederschläge peptisieren und wegen ihrer Eigenschaft, ein Zusammentreten der Teilchen und ein Absetzen fein verteilter Niederschläge zu verhindern, oft

¹⁾ W. D. Bancroft, Brit. Ass. Coll. Rept. 2, 13 (1918).

als „Schutzkolloide“ bezeichnet werden. — In folgenden Zeilen sollen nun Versuche beschrieben werden, bei welchen außerordentlich stabile anorganische Suspensionen mit bemerkenswerter Schnelligkeit vollständig durch geringe Mengen von Emulsoiden gefällt wurden, trotzdem in einigen Fällen die beiden Kolloide eine gleichsinnige Ladung aufwiesen.

Hervorzuheben ist, daß die zugesetzte fällend wirkende Emulsoidlösung in allen Fällen fähig war Schaum zu bilden, d. h., daß sie die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzte.

Die eingehendsten Versuche wurden an der stabilen Suspension eines anorganischen festen Körpers [„Solid“]²⁾ in verdünnter HCl ausgeführt, die sehr rasch durch eine Stärkelösung gefällt wurde, und sich in einen schweren Niederschlag und eine darüberstehende klare Flüssigkeit schied. Die untersuchten Suspensionen enthielten 10 Proz. „Solid“, zu dessen Fällung nur 0,025 Proz. Stärke erforderlich waren.

Beim allmählichen Zusatz von Stärke und kontinuierlichem Rühren wird plötzlich ein Punkt erreicht, in welchem sich die Suspensionen zu größeren Teilchen zusammenballt, die rasch zu Boden sinken.

Auch eine Suspension von „Solid“ in reinem Wasser wird in der gleichen Weise gefällt. Dies ist insoweit unerklärlich, da in Wasser sowohl „Solid“ als Stärke negativ geladen sind.

Tabelle I.
Kataphoreseversuche.

Substanz	Medium	Ladung	Die Substanz wanderte zur
„Solid“	reines Wasser	negativ	Anode
„Solid“	verd. HCl	negativ	Anode
Stärke	reines Wasser	negativ	Anode
Stärke	verd. HCl	positiv	Kathode
Stärke	verd. NaCl	negativ	Anode
„Solid B“ ³⁾	reines Wasser	negativ	Anode

Im Falle der Ausfällung durch Stärke in saurer Lösung, in welchem also die beiden Kolloide entgegengesetzt geladen sind, ist die

²⁾ Aus geschäftlichen Rücksichten kann der Name dieser besonderen Substanz nicht mitgeteilt werden. „Solid“ wird durch Hitze und im kochenden Wasser nicht verändert. Die hier beschriebenen Wirkungen können keiner chemischen Aenderung oder Reaktion von Seiten des „Solids“ zugeschrieben werden.

³⁾ Die ist ein anderer, vom früheren gänzlich verschiedener fester Körper.

kleine hierzu erforderliche Stärkemenge sehr bemerkenswert; sie beträgt 0,0025 Proz. der gesamten anwesenden festen Körper.

Die vorherige Behandlung der Stärke ist von Bedeutung. Wird sie durch Kochen mit verdünntem Alkali gelöst, so verdoppelt sich ihre fällende Wirkung. Bei den hier erwähnten Versuchen wurde die 1,75prozentige Stärkelösung durch 10 Minuten langes Kochen der Stärke in 0,3 Proz. NaOH hergestellt. Die kleine Laugenmenge hatte praktisch keine Wirkung auf die anwesende HCl.

Die Wirkung der alkalischen Stärkelösungen ist unabhängig von der Temperatur. Neutrale Stärkelösungen wirkten bei höherer Temperatur nicht gut, noch weniger saure Lösungen.

Tabelle II.
Fällung mit verschiedenen Stärkelösungen bei verschiedener Temperatur.

Alle Stärkelösungen waren 0,5proz. und wurden 10 Minuten lang gekocht.

Stärke	Reaktion	Temperatur der Suspension	Verhältnis von Stärke zu „Solid“
Reis	neutral	16° C	1:176
Reis	neutral	94° C	1: 95
Reis	alkalisch	11° C	1:250
	(0,5 Proz. NaOH)		
Reis	alkalisch	45° C	1:250
Reis	„	87° C	1:250
Mais	neutral	16° C	1:125
„	alkalisch	16° C	1:256
	(0,5 Proz. NaOH)		
„	alkalisch	94° C	1:222

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Wirkung von Reis- und Maisstärke, obwohl sie in neutraler Lösung verschiedene Fällungskraft haben, in alkalischen Lösungen praktisch dieselbe und unabhängig von der Temperatur ist. Andere untersuchte Substanzen waren Tannin, Dextrin, Milch, Eialbumin, Harn und Bier (sämtliche schaubildend). Abgesehen von Tannin, verursachten alle eine Ausfällung der Suspensionen in verdünnter HCl, wenngleich bei Milch und Eialbumin dazu Zeit (bis zu einer Stunde) erforderlich war. Harn wirkt ausgezeichnet fällend, seine Wirkung ist eine sehr rasche und verursacht, im Gegensatz zu Stärke, die einen grobflockigen Niederschlag hervorruft, einen wenig voluminösen Niederschlag.

Chinaton, Talkpulver, Magnesiumkarbonat, alle in trüben Suspensionen, wurden gleichfalls

von Stärkelösungen ausgeflockt, wenn auch die genauen Konzentrationsverhältnisse noch nicht festgestellt sind. Die Versuche werden, namentlich in bezug auf Magnesiumkarbonat, fortgesetzt.

Diskussion. — Die Fällung von Suspensionen durch Elektrolyte wird jetzt mehr auf die selektive Adsorption von Ionen als auf das Bestehen entgegengesetzter elektrischer Ladungen zurückgeführt, d. h. das Kolloid adsorbiert Ionen, deren Ladung seiner eigenen entgegengesetzt sind und zwar um so mehr, je höher deren Valenz ist.

Wir haben hier Beispiele gegeben, in welchen es schwierig ist, einen Beweis für eine elektrische Neutralisation zu finden (tatsächlich wurden Nichteinktrolyte sehr erfolgreich verwendet); denn in gewissen Fällen („Solid“ in Wasser und Stärke, „Solid B“ in Wasser und Stärke), findet eine Koagulation statt, trotzdem die Kolloide gleichmäßig geladen sind.

Die Schwierigkeit wird noch weiter durch die Tatsache vergrößert, daß die Fällungsmittel

Substanzen sind, welche die Oberflächenspannung herabsetzen. Lewis sagt⁴⁾:

„Die Herabsetzung der Oberflächenspannung führt notwendigerweise zu positiver Adsorption. Wird weiter die Oberflächenspannung zwischen disperser Phase und dem Medium durch eine zugesetzte Substanz vermindert, so sollten wir keine Fällung erwarten. Dies ist in Uebereinstimmung mit der Emulgierungstheorie von Donnan und die Grundlage der Bredig'schen Theorie der Stabilität kolloider Lösungen. Früher erwähnte Versuche an Suspensionen zeigen aber, daß durch Substanzen, die die Phasengrenzflächenspannung herabsetzen, tatsächlich Fällung bewirkt werden kann. Hier liegt anscheinend ein direkter Widerspruch zu unseren früheren Schlußfolgerungen vor.“

Diese Ergebnisse wurden in der Hoffnung vorgebracht, einen Meinungsaustausch über diese sehr sonderbaren und theoretisch ganz unerwarteten Versuchsreihen anzuregen.

⁴⁾ W. C. McC. Lewis, System of Physic. Chem., vol. I, 2. Aufl., S. 365.

Einige Beobachtungen über Peptisation und Präzipitation.

Von N. G. Chatterji und N. R. Dhar.

In seinem Aufsatz über Peptisation und Präzipitation (2. Aufl., B. A. Report on Colloid Chem. 1918, S. 2) zählt Bancroft zahlreiche Fälle von Peptisation auf. Wir haben einige dieser Reaktionen nachgeprüft und kamen zu dem Ergebnis, daß in mehreren Fällen die Beobachtungen ungenau sind. So fanden wir, daß Silberchlorid, Silberchromat und Kalziumsilikat bei Anwesenheit einer konzentrierten Rohrzuckerlösung nicht peptisiert werden. Wohl fällt das Präzipitat in einer konzentrierten Rohrzucker- oder Glycerinlösung nicht sofort aus, sondern hält sich einige Zeit schwebend. Wird aber zentrifugiert und insbesondere etwas verdünnt, so setzt sich der Niederschlag sofort ab. Es ist daher zweifelhaft, daß in diesen Fällen überhaupt Peptisation stattfindet. Bei echter Peptisation kann sich bei derartigem Zentrifugieren kein Niederschlag absetzen.

Wir konnten mittelst Glycerin und konzentrierter Rohr- und Traubenzuckerlösungen eine große Anzahl von Hydroxyden peptisieren. So konnten die Hydroxydsole von Eisen, Kupfer, Nickel, Thorium, Quecksilber, Kobalt usw. alle peptisiert werden, wenn zu den Salzlösungen dieser Metalle Aetzalkali in Gegenwart von

Glycerin und Zucker zugesetzt wird. Bei Uran und Gold muß an Stelle der Natronlauge Ammoniumhydroxyd verwendet werden. In keinem dieser Fälle war nach kräftigem Zentrifugieren auch nur eine Spur einer Sedimentation zu beobachten. Ein merkwürdiger Umstand scheint dabei unbemerkt geblieben zu sein. Es ist eine bekannte Tatsache, daß eine Substanz, die einen anderen Körper während seiner Bildung zu peptisieren vermag, dies nicht imstande ist, wenn der Körper einmal gebildet ist. Wir konnten nun nicht allein dies feststellen, sondern fanden, daß Peptisation nur dann stattfindet, wenn das Alkali der Mischung von Salzlösung und Glycerin zugesetzt wird, und daß andererseits sofortige Ausfällung erfolgt, wenn das Salz zu einer Alkaliglycerinmischung zugesetzt wird. Bei Antimonhydroxyd, Kupferfluorid oder Bariumsulfat scheint keine Peptisation stattzufinden.

Die Durchsicht der die Peptisation betreffenden Literatur zeigt, daß in diesem Zweige der Chemie große Verwirrung herrscht. Die Natur der Lösungen, die durch Auflösung von Aluminiumhydroxyd z. B. in Alkalihydroxyden erhalten werden, ist der Gegenstand weitläufiger Dis-

kussion. Die diesbezügliche Literatur bringt sowohl Beweise für die Auffassung einer Peptisation als für die der chemischen Verbindung. Wir versuchten die Frage systematisch zu lösen und nachzusehen, ob die Leitfähigkeit der Aetzalkalilösung eine Aenderung erfährt, wenn darin ein Hydroxyd gelöst wird. Gelegentlich untersuchen wir die Löslichkeit der Hydroxyde von Kupfer, Zink und Kadmium in Ammoniak. Wir stellten eine starke Zunahme der Leitfähigkeit der Ammoniaklösung nach Lösung dieser Hydroxyde fest. In Verbindung damit ist die Feststellung von Interesse, daß die Kobaltammonium- und Chromammoniumbasen, die durch doppelte Zerlegung der Chloride des Kobalt- bzw. Chromammins mit Silberhydroxyd erhalten werden (vgl. Dhear, Proc. Akad. Vetensk., Amsterdam 1920), sehr starke Basen sind.

Bei der Untersuchung der Wirkung von Natriumhydroxyd auf die Hydroxyde von Kupfer, Chrom, Blei, Zink, Aluminium, Quecksilber wurden folgende Ergebnisse erhalten. Die Leitfähigkeit einer Lösung von Aetznatron erfuhr nach Zusatz der Hydroxyde von Chrom, Aluminium, Blei, Quecksilber keine merkliche Aenderung, hingegen wurde diese nach Zusatz von Zinkhydroxyd deutlich erhöht. Wir können daher schließen, daß die Lösungen von Aluminium-, Chrom-, Blei- und Kupferhydroxyd Fälle echter Peptisation sind und nicht auf dem Weg einer chemischen Verbindung zustande gekommen sind. Andererseits handelt es sich beim Zinkhydroxyd mehr um Bildung einer chemischen Verbindung als um Peptisation. Mit anderen Worten ist der Hauptteil der Hydroxyde der erstgenannten Metalle in Natriumhydroxydlösung in kolloidem Zustand, während der Hauptteil des Zinkhydroxyds ein Zinkat bildet.

Bentley und Rose [Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 1490 (1913)] zogen aus ihren Versuchen den Schluß, daß frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd in verdünnter Essigsäure eine kolloide Lösung bildet. Wäre dies richtig, so dürfte die Leitfähigkeit der Essigsäurelösung nach Zusatz von Ammoniumhydroxyd keine Aenderung zeigen. Bei Bildung eines Azetates hingegen müßte die Leitfähigkeit beträchtlich zunehmen, da Essigsäure als schwache Säure ein schlechter, ihre Salze aber gute Leiter sind. Tatsächlich fanden wir keine merkliche Aenderung der Leitfähigkeit der Essigsäure, wenn frischgefälltes Aluminiumhydroxyd oder auch Eisen- und Chromhydroxyd in ihr gelöst wurden,

hingegen eine starke Zunahme bei Lösung von Zinkhydroxyd. Wir können daher schließen, daß die Hydroxyde von Aluminium, Chrom und Eisen in Essigsäure peptisiert werden, während das Zinkhydroxyd mit ihr ein Zinkazetat bildet. Dieses Ergebnis wird durch die Tatsache erhärtet, daß Zinkhydroxyd eine stärkere Base ist als die Hydroxyde der erstgenannten Metalle.

Wir erwähnten bereits das besondere Verhalten der beim Mischen von Metallsalzen (die unlösliche Hydroxyde bilden) mit Ammonium- oder Alkalihydroxyd und Glycerin oder konzentrierter Zuckerlösung sich bildenden Produkte. Je nachdem wir die Salzlösung zur Mischung von Glycerin und Hydroxyd oder das Hydroxyd zur Mischung von Salzlösung und Glycerin zusetzen, erhalten wir einen Niederschlag oder er bleibt aus. Die im letzteren Fall erhaltenen klaren Lösungen beruhen entweder auf der Bildung einer löslichen Verbindung des Hydroxyds mit dem Glycerin oder auf der Bildung einer kolloiden Lösung des Metallhydroxydes. Wird eine chemische Verbindung gebildet, müssen neue Ionen auftreten und die Leitfähigkeit der Lösung muß sich von jener unterscheiden, in welcher die Metalle als Hydroxyde gefällt werden, selbst dann, wenn gleiche Quantitäten der Reagentien in beiden Fällen verwendet werden. Werden die klaren Lösungen aber durch Peptisation des Hydroxydes im Glycerin gebildet, so besteht in Hinsicht auf die Elektrolytzusammensetzung kein Unterschied in beiden Lösungen und ist demnach auch kein Unterschied in der Leitfähigkeit derselben zu erwarten. Im folgenden seien einige der experimentellen Ergebnisse mitgeteilt:

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. Kobaltnitrate, Glycerin und Natronlauge. | Spezifische Leitfähigkeit |
| a) klare Lösung | ,107 |
| b) gefällte Lösung | ,107 |
| 2. Nickelchlorid, Glycerin und Natronlauge. | |
| a) klare Lösung | ,094 |
| b) gefällte Lösung | ,094 |
| 3. Merkurichlorid, Glycerin und Natronlauge. | |
| a) klare Lösung | ,054 |
| b) gefällte Lösung | ,054 |
| 4. Ferrichlorid, Glycerin und Ammoniak. | |
| a) klare Lösung | ,0053 |
| b) gefällte Lösung | ,0053 |

5. Urannitrat, Glyzerin und Ammoniak.

- a) klare Lösung,0021
b) gefällte Lösung,0021

6. Goldchlorid, Glyzerin und Ammoniak.

- a) klare Lösung,0014
b) gefällte Lösung,0014

Wir finden also, daß die Leitfähigkeiten in beiden Lösungen dieselben sind und daher ihre ionische Zusammensetzung identisch sein muß. Wir können daher mit Sicherheit sagen, daß die klare Lösung nicht auf Bildung eines löslichen Komplexes, sondern nur auf einer Peptisation des Hydroxydes beruht. Daß es sich tatsächlich um echte peptisierte Lösungen handelt, geht ohne weiteres aus der Tatsache hervor, daß eine kleine Temperaturerhöhung Ausfällung des Hydroxydes zum Gefolge hat, und daß die nämliche Aenderung stattfindet, wenn man die Lösungen einige Stunden stehen läßt.

Wird zur Lösung eines Kupfersalzes ein Alkalihydroxyd zugesetzt, so fällt ein blauer Niederschlag aus, der beim Erwärmen wahrscheinlich wegen der Bildung einer weniger hydratisierten Verbindung schwarz wird. Bleibt aber nach der Fällung eine Spur von unzersetztem Kupfersalz übrig, so kann das blaue Hydrat auch durch noch so viel Kochen nicht in das schwarze übergeführt werden. Das unzerlegte Salz kann durch Waschen mit kaltem Wasser nicht völlig entfernt werden; es scheint vom blauen Hydroxyd adsorbiert zu werden und dieses zu stabilisieren. Hingegen kann es durch Waschen mit heißem Wasser entfernt werden und der Niederschlag wird dann schwarz. Wir beobachteten, daß nach Zusatz von ein wenig Kupfersalz zum schwarzen Hydroxyd und Kochen des Ganzen eine reversible Aenderung erfolgt und der blaue Niederschlag wieder erscheint.

Die weitere Untersuchung betraf die Frage, ob verschiedene Alkalihydroxyde verschiedene Wirkungen auf die Stabilisierung des blauen Hydrates ausüben oder nicht. In dieser Hinsicht wurden einige auffallende Beobachtungen gemacht. Um zu einer ungefähren quantitativen Schätzung zu gelangen, wurde in jedem Falle 1 ccm einer $\frac{n}{20}$ Kupfersulfat- oder Chloridlösung verwendet; in diese wurde aus einer Bürette eine abgemessene Alkalimenge von bekannter Konzentration eingelassen und die Mischung in einer Siederöhre auf 40 ccm aufgefüllt. Die Siederöhre kam in ein Becherglas mit kochendem Wasser und es wurde die Zeit notiert, inner-

halb welcher der Umschlag erfolgte. Es muß bemerkt werden, daß, da es sich hier um eine Reaktion in heterogenem Medium handelte, die Ergebnisse in einigen Fällen nicht genau reproduziert werden konnten; aus einer großen Anzahl von Versuchen war es aber möglich, folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Je stärker das Alkali ist, um so rascher erfolgt die Umwandlung der blauen in die schwarze Modifikation. Bei gleichen Konzentrationen von KOH, NaOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, Ca(OH)₂ und Anilin tritt die Schwarzfärbung zuerst bei KOH auf. Es wurde auch beobachtet, daß KOH energischer als NaOH wirkt.

2. Das Verhalten von Kalzium- und Strontiumhydroxyd ist sehr sonderbar. Bei Ueberschuß des Alkali gibt es mehrere Konzentrationen, bei welchen eine starke Verzögerung des Farbumschlages stattfindet. Wenn man, ausgehend von einem kleinen Alkaliüberschuß, diesen allmählich steigert, so nimmt auch die für den Umschlag nötige Zeit zu, erreicht ein Maximum um dann wieder abzunehmen. Bei sehr großem Ueberschuß ist neuerlich Verzögerung zu bemerken.

Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat scheinen verzögernd zu wirken, Ammoniumnitrat und Kaliumchlorat hingegen sind ohne Einfluß.

Es ist wohlbekannt, daß das blaue frisch gefällte Kobalhydroxyd bei Gegenwart von Alkali rot wird. Die Aenderung ist von gleicher Art wie die Umwandlung des blauen Kupferhydroxydes in das schwarze. Auch hier werden Spuren etwa unzersetzt gebliebenen Salzes, z. B. des Nitrates, vom blauen Hydroxyd absorbiert und stabilisieren dasselbe, so daß wir auch hier bei Gegenwart von Spuren des Salzes keine Rotfärbung erhalten. Ebenso, wie bei der schwarzen Modifikation des Kupfers ist eine Regeneration der blauen Varietät aus der roten durch Erwärmen mit ein wenig Kobaltsalz möglich; jedoch oxydiert sich in diesem Falle das Kobalhydroxyd mit der Zeit an der Luft.

Alle jene Salze nun, welche ein im Ueberschuß von Alkali lösliches Hydroxyd bilden, insbesondere Zink, Aluminium, Zinn, Blei usw., verzögern merklich die Umwandlung des blauen Kupfer- bzw. Kobalhydroxydes in die schwarze bzw. rote Form. Es ist wahrscheinlich, daß die Anwesenheit von Aluminium-, Blei-, Zinnhydroxyd usw. in kolloider Form von der Tendenz begleitet wird, das Kupfer- bzw. Kobalhydroxyd zu peptisieren.

Benedict [Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 695 (1904)] machte die gelegentliche Beobachtung, daß bei Zusatz von überschüssigem Alkalihydroxyd zu einer Kobaltlösung das Rotwerden des anfänglich blauen Hydroxydes durch Anwesenheit eines Nickelsalzes verhindert wird. Die Hemmung ist um so bedeutender, je größer die Menge des anwesenden Nickelsalzes ist. Benedict gibt keine Erklärung dieser Erscheinung und erwähnt auch nichts von der Wirkung anderer Salze auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der blauen in die rote Modifikation. Wir untersuchten daher die Wirkung der Anwesenheit verschiedener Salze, wie Ferroammoniumsulfat, Zinksulfat, Mangansulfat, Eisenchlorid, Chromsulfat, Kalialaun, Nickelchlorid, Zinnchlorid, Bleinitrat, Kadmiumchlorid, Kupfersulfat, Magnesiumsulfat, Kalziumchlorid, Thoriumnitrat, Strontiumnitrat und Uranazetat und beobachteten, daß nur das Nickelsalz eine deutliche verzögernde Wirkung ausübte. Ebenso wird die Umwandlung des blauen Kupferhydroxydes in das Schwarze durch Nickelsalze verzögert. Interessant ist es nun, daß, obgleich ein lösliches Nickelsalz, wenn es zum Kobaltsalz vor dem Zusatz des Alkali zugesetzt wird, den Farbenumschlag des Hydroxyds hemmt, keine Umkehr der Reaktion bewirkt, wenn es zur roten Modifikation hinzugegeben wird. Ebenso ist Nickelhydroxyd an Stelle eines Nickelsalzes wirkungslos, obgleich dieses doch unzweifelhaft beim Zusatz eines Alkaliüberschusses zum Kobalt-Nickelsalzgemisch gebildet wird.

Einige interessante Fälle von Adsorption wurden, wie wir glauben, zum ersten Male beobachtet. Wird die Lösung eines Aluminiumsalzes mit überschüssigem Alkali behandelt, so löst sich das zuerst gebildete Hydroxyd wieder auf. Nun werden einige Tropfen Ferrichlorid zugesetzt, der gebildete Niederschlag von Ferrihydroxyd gesammelt und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Das Ferrihydroxyd wird nun mit Aetznatron behandelt und filtriert. Beim Kochen des Filtrates mit Ammoniumchlorid erhält man einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Dieses erklärt sich daraus, daß das Ferrihydroxyd bei seiner Ausfällung etwas vom kolloiden Aluminiumhydroxyd ad-

sorbiert, welches durch Kochen mit heißem Wasser nicht entfernt werden kann. Ähnliche Ergebnisse wurden mit einem Zinkat, sowie Chromhydroxyd und Ferrichlorid erhalten. Werden zu einer Lösung von Chromhydroxyd, welches einen Ueberschuß an Alkali enthält, einige Tropfen Magnesiumsulfat zugesetzt, so entsteht ganz analog ein Niederschlag von Magnesiumhydroxyd, der einen beträchtlichen Teil von Chromhydroxyd enthält, das durch Natronlauge nicht gelöst werden kann.

Zusammenfassung. — 1. Silberchlorid, Silberchromat, Kalziumsilikat, Kuprfluorid und Bariumsulfat werden, wenn sie in Gegenwart von Glycerin oder in konzentrierten Zuckerlösungen gefällt werden, nicht peptisiert.

2. Die Hydroxyde von Eisen, Nickel, Kobalt, Thorium und Quecksilber können durch Zusatz von Aetzkalk zu den Lösungen der entsprechenden Metallsalze in Gegenwart von Glycerin oder konzentrierter Zuckerlösung peptisiert werden. Bei Gold- und Uransalzen muß an Stelle von Aetzkalk Ammoniumhydroxyd verwendet werden. Die Peptisation erfolgt nur dann, wenn das Alkali zur Mischung von Salz und Glycerin zugesetzt wird; setzt man aber die Salzlösung zur Mischung von Alkali und Glycerin zu, so erfolgt Ausfällung. Leitfähigkeitsversuche stützen diese Ergebnisse.

3. Wie Leitfähigkeitsmessungen zeigen, sind die Hydroxyde von Al, Cr, Pb, Hg und Cu zum größten Teil im Alkalihydroxyd als Kolloide, das Zinkhydroxyd hingegen hauptsächlich als Zinkat gelöst. In ähnlicher Weise bilden die Hydroxyde von Al, Fe und Cr in Essigsäure kolloide Lösungen, das Zinkhydroxyd hingegen bildet Zinkazetat.

4. Die Umwandlungen der blauen Hydroxyde von Kupfer bzw. Kobalt in eine schwarze bzw. rote Modifikation sind vom gleichen Typus und werden durch verschiedene Katalysatoren in nahezu gleicher Weise beeinflusst.

5. Die Hydroxyde von Al, Cr und Zn werden von Ferrihydroxyd adsorbiert, wenn letzteres in Lösungen dieser Hydroxyde in Alkali gefällt wird.

Allahabad.

Chemisches Laboratorium,
Muir Central College.

Mr. A. G. Lowndes, Die abnorme Kristallbildung von Bleiazid bei Anwesenheit von Schutzkolloiden.

Bleiazid, PbN_3 wird als Initialzündler bei Explosionsstoffen verwendet und durch Zusatz einer Lösung von Natriumazid zu Bleiazetat oder -nitrat hergestellt. Die Fabrikation hatte infolge spontaner Explosionen, die wahrscheinlich durch Zerschlagen großer Kristalle bedingt

waren, mit Schwierigkeiten zu kämpfen. Zusatz von Gelatine oder Dextrinlösungen verhinderten die normale Kristallisation und das erhaltene Azid erwies sich dennoch als gut verwendbar.

Mr. W. E. Hughes, B. A., Die Verwendung von Kolloiden bei der Elektroabscheidung der Metalle.

Einige Metalle, wie z. B. Blei, können nicht in zusammenhängender Form zur Abscheidung gebracht werden, wenn nicht Kolloide in der Lösung anwesend sind. Bei der Abscheidung anderer Metalle, wie z. B. bei Zink, wird die Qualität des Metalls durch Anwesenheit von Kolloiden verbessert. Die Wirkung der Kolloide besteht, nach der Meinung des Verfassers, in einer Verminderung der Größe der Kristallkörner des abgeschiedenen Metalls, jedoch bestehen in dieser Hinsicht noch sehr wenig Untersuchungen.

Kataphorese und Elektroendosmose.

Prof. Alfred W. Porter besprach einführend die Erscheinungen der Kataphorese und Endosmose. Er wies darauf hin, daß in einigen Fällen die elektrische Doppelschicht auf den Durchtritt von Elektronen durch die Grenzfläche und nicht auf Ionenadsorption zurückzuführen ist. Er lenkte die Aufmerksamkeit der Versammlung auf die Darlegungen von Mr. Mukherjee und wünschte, daß seine präzise Theorie gebührende Beachtung finden möge.

Dr. W. R. Ormandy, F. J. C., sprach über die Anwendungen der Kataphorese und Endosmose. Bisher haben nur sehr wenige Industrien den Versuch gemacht, die Gesetze der Kataphorese und Elektroendosmose zu verwerten. Den Hauptantrieb für die industrielle Anwendung gaben die Untersuchungen der Schwerin-Laboratorien. Die wichtigsten Anwendungen sind die Behandlung von Ton, Ockern und ähnlichen erdigen Körpern, die Trennung und Konzentrierung von Erzen, die Entwässerung kolloider Substanzen in wässriger Suspension, das Gerben und Färben von Leder, die Herstellung von konzentriertem, gereinigtem Antidiphtherieserum und die Entfernung von Elektrolyten und kolloiden Verunreinigungen aus Rohzuckerlösungen. Die Trennung von Öl aus wässrigen Emulsionen und von Wasser aus Ölemulsionen ist von industrieller Bedeutung geworden.

Dr. J. Mc Bain und Mr. W. F. Darke beschreiben in einem schriftlichen Beitrag Versuche zur Prüfung der Theorie, daß die Elektroendosmose vollständig auf der Hydratation der Ionen beruht und die Ladungen auf die Adsorption eines Ions zurückzuführen sind, während das andere sich frei im elektrischen Feld bewegen kann. Die Leitfähigkeit einer KCl-Lösung stieg um ca. 9 Proz., wenn dieselbe in einer Kapillarröhre gemessen wurde, was der Adsorption von Cl-Ionen und dem Freiwerden der entsprechenden K-Ionen zugeschrieben werden muß. Die beobachtete Größe der Endosmose deutet darauf hin, daß die K-Ionen in einer $\frac{n}{50}$ Lösung im Ausmaße von ca. 12 Wassermolekülen pro K-Ion hydratisiert sind, was genügt, die bei der klassischen Dissoziationstheorie nötige Korrektur zu rechtfertigen.

Dr. W. R. Ormandy beschreibt Adsorptionsversuche mit gewissen Arten von Ton, die mittelst eines Elektrolyten so weitgehend zerteilt werden können, daß eine mikroskopische Untersuchung möglich ist. Es sind aber noch viele Untersuchungen nötig, ehe die Fundamentalpunkte dieses Gegenstandes aufgeklärt sein werden.

Mr. A. S. E. Ackermann teilt Versuche über die physikalischen Eigenschaften des Londontons mit. Eine als Fluiditätsdruck bezeichnete Erscheinung wird besprochen.

*

*

*

Prof. Dr. Wo. Pauli-Wien sandte auf Aufforderung eine Arbeit betitelt: „Der allgemeine Bauplan der Kolloide“, die bereits in der Koll.-Zeitschr. 28, Heft 2, erschienen ist.

Ueber den Potentialsprung, der bei der Elektroosmose und verwandten Erscheinungen wirksam ist.

Von H. Freundlich¹⁾.

Ueber die Natur des Potentialsprungs, der bei der Elektroosmose, der Kataphorese und verwandten Erscheinungen — die ich als elektrokinetische bezeichne — wirksam ist, herrscht noch keine völlige Klarheit. Wohl kann man der Theorie von H. Helmholtz²⁾ folgend unter Annahme einer solchen elektrischen Doppelschicht die physikalische Seite der genannten Vorgänge befriedigend darstellen. Aber es ist z. B. noch keineswegs durchsichtig, in welcher Beziehung dieser elektrokinetische Potentialsprung ζ zu dem gewöhnlichen Nernst'schen Potentialsprung ϵ steht, den man so erfolgreich in der Theorie der galvanischen Ketten verwendet. Diese Frage müßte sich am besten lösen lassen, wenn man an derselben Wand einmal den Potentialsprung ζ und zugleich den Potentialsprung ϵ mäßte. An Metallen, für die ϵ ja so gut bekannt ist, sind Messungen des ζ nicht leicht einwandfrei zu erhalten. Die Kataphorese von Metallsolen hat Bedenken, da man bezüglich der Beschaffenheit der Metalloberfläche (ihrer Oxydation und dergl.) im Zweifel sein kann. Es scheint deshalb besser, ζ wie ϵ an der Grenzfläche des Glases gegen wässrige Lösungen zu messen. ζ läßt sich zuverlässig bestimmen auf Grund der Elektroosmose oder der Strömungspotentiale in Glaskapillaren. Aber auch einen Nernst'schen Potentialsprung ϵ haben Haber und Klemensiewicz³⁾ an ihren „Glaselektroden“ nachgewiesen. Ich habe deshalb gemeinsam mit Rona⁴⁾ einmal Strömungspotentiale in Glaskapillaren gemessen, zweitens den Nernst'schen Potentialsprung an einer Glaselektrode (aus möglichst dem gleichen Glase) nach Haber und Klemensiewicz.

Bei der Messung der Strömungspotentiale verwandten wir eine Glaskapillare aus leicht flüssigem Thüringer Glas von etwa 10 cm Länge und $\frac{1}{3}$ mm Durchmesser, durch die die wässrige Lösung mit Hilfe des von einer Stickstoffbombe ausgeübten Druckes getrieben wurde. Die Versuche lassen sich glatt und bequem ausführen, wenn man darauf achtet,

möglichst umkehrbare Elektroden zu nehmen. Wir benutzten $\frac{1}{10}$ n Kalomelektroden; diese wurden dem Ende der Glaskapillare durch Rohre zugeführt, die mit dreiprozentiger, aus $\frac{1}{10}$ n KCl-Lösung bereiteter Agargallerte gefüllt waren. Als Meßinstrument diente ein Binantelektrometer.

In völliger Uebereinstimmung mit früheren Erfahrungen⁵⁾ ergab sich, daß die Konzentration der Elektrolyte von ausschlaggebender Bedeutung ist, da in höheren Konzentrationen von etwa 1000 Mikromol (Millionstel Mol) an keine Strömungspotentiale mehr beobachtet werden; es genügen im allgemeinen Konzentrationen von 10—100 Mikromol, um das ζ des reinen Wassers auf Bruchteile zu erniedrigen. Dabei kommt es wesentlich auf die Kationen an, auf ihre Wertigkeit und andere Eigenschaften, die man mit ihrer Adsorbierbarkeit verknüpfen kann. Am wenigsten wirksam sind Salze mit einwertigem Kation wie NaCl, KCl und ähnliche; erheblich wirksamer solche mit zweiwertigem Kation, dann auch Säuren. Aber bei all diesen gelang es nicht, die negative Ladung des Glases in eine positive umzuwandeln. Dies gelingt ohne weiteres mit Aluminiumchlorid, schon bei Konzentrationen von 1—2 Mikromol i. L. (das sind etwa 0,15 mg i. L.), ferner mit Kristallviolett bei etwa 50 Mikromol. Die Umladung mit Aluminiumchlorid wurde auch beobachtet, wenn neben 6 Mikromol AlCl_3 150 Mikromol KCl in der Lösung vorhanden waren.

Die Messungen an Glaselektroden wurden praktisch genau so ausgeführt, wie früher von Haber und Klemensiewicz. Eine sehr dünnwandig aufgeblasene Glaskugel tauchte in ein Becherglas, das mit der Elektrolytlösung gefüllt war; es wurden dieselben Elektrolytlösungen benutzt wie bei den Strömungspotentialen. Die Glaskugel enthielt $\frac{1}{10}$ n KCl-Lösung, in der sich eine mit dem Binantelektrometer verbundene Platinelektrode befand; in das Becherglas tauchte eine $\frac{1}{10}$ n Kalomelektrode, die geerdet war. Vor jeder Messungsreihe wurde die Haber-Klemensiewicz'sche Versuchsfolge an H^+ - und OH^- -Ionenlösungen

¹⁾ Eingesandt auf Aufforderung.

²⁾ H. Helmholtz, Ges. Abhandlungen I, 855.

³⁾ F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 385 (1909).

⁴⁾ H. Freundlich u. P. Rona, SB. der Preuß. Akad. d. Wiss. 20, 397 (1920).

⁵⁾ H. R. Kruyt, Koll.-Zeitschr. 22, 81 (1918), dann auch G. v. Elissasoff, Elektroosmose in Glaskapillaren. (Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385, 1912).

verschiedener Konzentration wiederholt und damit die Brauchbarkeit der Glaselektrode geprüft.

Es stellte sich nun heraus, daß man von all den bei den Strömungspotentialen beobachteten auffallenden Wirkungen bei den Versuchen nach Haber und Klemensiewicz nichts wiederfindet. Enthielt z. B. die Elektrolytlösung 100 Mikromol KCl und fügte man Salzsäure in wachsender Konzentration von 5—50 Mikromol hinzu, so beobachtete man einen Ausschlag bis zu rund 70 Millivolt, im Sinne des stärker Sauerwerdens der Lösung. Nahm man statt Salzsäure Aluminiumchlorid in derselben molaren Konzentration, so bekam man Ausschläge in dem gleichen Sinne bis zu etwa 40 Millivolt, während mit Kristallviolett selbst bei einer Konzentration von 200 Mikromol nur ein unwesentlicher Ausschlag von etwa 15 Millivolt in derselben Richtung gefunden wurde.

Die Glaselektrode nach Haber und Klemensiewicz verhält sich durchaus wie eine H⁺-Elektrode. Da in diesen elektrolytarmen Lösungen die H⁺-Ionenkonzentration schlecht definiert ist, kann man so nicht gut genau reproduzierbare Werte verlangen. Es wurden deshalb dieselben Versuche mit Puffergemischen (Gemischen von Natriumazetat und Essigsäure) wiederholt. Der Elektrometerschlag, den man bei einem Puffergemisch von bestimmter H⁺-Ionenkonzentration erhielt, wurde durch den Zusatz von Aluminiumchlorid und Kristallviolett bis zu einer Konzentration von 100 Mikromol nicht im geringsten geändert.

Aus diesen Versuchen folgt, daß ϵ und ζ sicher nicht identisch sind. Man muß sich danach vielmehr vorstellen, daß an der festen Grenzfläche eine räumliche Ladung vorhanden ist, eine diffuse Doppelschicht [nach Gouy⁶⁾], die ziemlich tief in die Flüssigkeit hineinragt. ζ ist dieser rein in der Flüssigkeit liegende Teil der genannten Doppelschicht, also die Potentialdifferenz zwischen der fest an der Wand haftenden Flüssigkeitshaut und der beweglichen Flüssigkeit. ϵ dagegen ist die Potentialdifferenz zwischen der festen Wand selbst und dem Inneren der Flüssigkeit. Die beistehende Figur gibt dies Verhalten bildlich wieder. Als Ordinaten sind die Potentiale aufgetragen, als Abszissen die räumlichen Entfernungen von der festen Wand in die Flüssigkeit hinein. Links von A liegt die feste Wand, zwischen A und B die fest an

der Wand haftende Flüssigkeitshaut, rechts von B die bewegliche Flüssigkeit. Die Figur zeigt, wie bei verschiedenem möglichen Verlauf der Potentialkurve ζ sogar ein entgegengesetztes Vorzeichen haben kann wie ϵ .

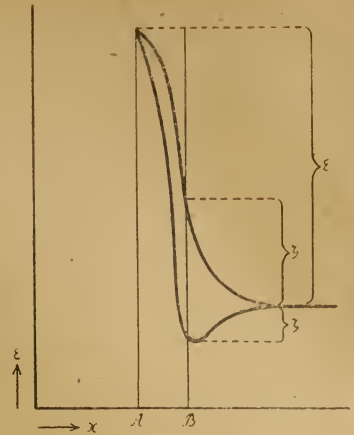


Fig. 1

Da ζ ganz in der Flüssigkeit liegt, muß man mit H. Pellat und J. Perrin⁷⁾ im Gegensatz zu Helmholtz⁸⁾ die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit berücksichtigen. Die dann nach der Helmholtz'schen Formel

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\lambda E}{PD}$$

berechneten Potentialdifferenzen ζ haben Werte bis gegen 100 Millimol, sie sind also, wie man nach dieser Auffassung auch erwarten sollte, kleiner als ϵ . Die völlige Unabhängigkeit des Potentialsprungs ϵ bei den Versuchen von Haber und Klemensiewicz von Ionen, wie denen des Aluminiums oder des Kristallvioletts, machen es verständlich, weshalb man niemals bei der Messung von Potentialdifferenzen an Metallelektroden nach Nernst etwas von dem Einfluß der Wertigkeit und Adsorbierbarkeit solcher fremder Ionen bemerkt hat, während er bei den elektrokinetischen Vorgängen so völlig das Erscheinungsbild beherrscht.

Sucht man den Einfluß der Elektrolyte auf den Potentialsprung ζ zu erklären, so ist einmal zu bedenken, daß nach Betrachtungen von Gouy⁹⁾ die Dicke des in die Flüssigkeit hineinfallenden Teils des Potentialgefälles stark mit steigender Elektrolytkonzentration abnimmt; sie wird bei größeren Elektrolytkonzentrationen bald so dünn und ragt dann so wenig tief in die Flüssigkeit hinein, daß man bei elektrokinetischen Versuchen nicht mehr die beiden Be-

⁷⁾ H. Pellat bei J. Perrin, Journ. de chim. phys. 2, 601 (1904).

⁸⁾ P. Ueberdruck, der die Flüssigkeit durch eine Kapillare mit Poiseuille'scher Strömung treibt, E Potentialdifferenz der Elektroden, η Zähigkeit der Flüssigkeit, λ spezifische Leitfähigkeit, D Dielektrizitätskonstante.

⁹⁾ G. Gouy, loc. cit.

⁶⁾ G. Gouy, Journ. de Chim. phys. 9, 457 (1910).

legungen voneinander trennen kann. Dies und die steigende Leitfähigkeit der Lösung erklären das Verschwinden der elektrokinetischen Wirkung bei höheren Elektrolytkonzentrationen. Was die Abhängigkeit von der Natur der Ionen anbetrifft, so wird man unwillkürlich dazu gedrängt, der Adsorbierbarkeit eine wichtige Rolle zuzuschreiben und der Wertigkeit wesentlich im Zusammenhang mit der Adsorbierbarkeit¹⁰⁾. Es ist bemerkenswert, daß man dieser auffallenden Wirkung des Aluminiums und anderer hochwertiger Kationen, ferner der der Farbstoffkationen nicht nur bei elektrokinetischen Versuchen an Glas begegnet, sondern auch an Phasengrenzen völlig anderer Art. So trifft man sie, um nur einige Beispiele anzuführen, bei der Kataphorese von Kohlenwasserstofftröpfchen¹¹⁾ und von Luftblasen¹²⁾, ferner bei der Koagulation — die bekanntlich aufs engste mit den elektrokinetischen Vorgängen verknüpft ist —, von Arsentrisulfid¹³⁾, Gold¹⁴⁾ und Silbersolen¹⁵⁾ u. a. m. Es spricht dies dafür, daß man in allen Fällen mit einer wesentlich von der Natur der Ionen abhängigen Verteilung derselben in den Wasserschichten zu tun hat, die unmittelbar den fremden Phasen anhaften.

Es gibt nun auch elektrochemische Erscheinungen, bei denen sich sowohl ϵ wie ζ gleichzeitig geltend machen. Das sind die kapillarelektischen Erscheinungen an Quecksilberoberflächen gegen wässrige Lösungen. Die Grenzflächenspannung des Quecksilbers ist sicher nicht eine eindeutige Funktion des Potentialsprungs und damit der Merckuroionen, die ihn beherrschen. Es wird vielmehr auch die Verteilung der Ionen in der Wasserhaut, die der Oberfläche anliegt, die Oberflächenspannung beeinflussen¹⁶⁾. Hat man etwa Ionen von ausgesprochener Adsorbierbarkeit, die ein charakteristisches ζ bedingen, so wird man das Maximum der Oberflächenspannung nicht bei demselben Potential erreichen wie bei Gegenwart von kapillar-

inaktiven Elektrolyten; man hat also eine Verschiebung des Maximums der Oberflächenspannung. Es steht im Einklang mit dieser Auffassung, daß das Maximum von entgegengesetzt geladenen kapillaraktiven Ionen auch in entgegengesetzter Richtung verschoben wird¹⁷⁾. Ich konnte in gemeinsam mit Fräulein Dr. Wreschner ausgeführten Versuchen zeigen, daß basische und saure Farbstoffe, die ja bei den elektrokinetischen Erscheinungen so wirksam sind, auch hier hervorstechen: Kationen der basischen Farbstoffe verschieben wie andere kapillaraktive Kationen das Maximum nach dem aufsteigenden positiven Ast der Elektrokapillarkurve, Anionen saurer Farbstoffe wie andere kapillaraktive Anionen nach dem absteigenden negativen Ast. Diese Verschiebung wird sich auch bei höheren Elektrolytkonzentrationen geltend machen, bei denen ζ nur kleine Werte hat; denn die Wirkung des in der Flüssigkeit liegenden Teils des Potentialgefälles kann dann immer noch sehr erheblich sein, obwohl man bei elektrokinetischen Versuchen infolge der hohen Leitfähigkeit nur kleine Potentialdifferenzen mißt. Daß das Maximum von solchen kapillaraktiven Ionen nicht nur verschoben, sondern auch erniedrigt wird, entspricht der Tatsache, daß kapillaraktive Stoffe irgendeine Grenzflächenspannung erniedrigen können¹⁸⁾. In Elektrolyten, deren Anionen und Kationen gleichmäßig besonders kapillarinaktiv sind, herrscht bei dem Maximum der Oberflächenspannung die Potentialdifferenz Null an der Quecksilberkuppe. Dieser Fall ist gegeben bei Quecksilber in einer KNO_3 -Lösung; hier weicht die Elektrokapillarkurve nur um wenige Promille von der Parabelform ab, wie sie die Lippmann-Helmholtz'sche Theorie fordert¹⁹⁾.

Rückblickend kann man die anfangs aufgeworfene Frage dahin beantworten, daß die Nernst'sche Potentialdifferenz ϵ und die elektrokinetische ζ keineswegs identisch sind. Die Nernst'sche Potentialdifferenz ϵ stellt den Gesamtwert dar, der zwischen dem Innern der ersten und dem der zweiten Phase besteht, die elektrokinetische Potentialdifferenz ζ den Teil, der in die verschiebbaren Flüssigkeitsschichten fällt.

*Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.*

¹⁰⁾ H. Freundlich, *Kapillarchemie* (1909), 243.

¹¹⁾ F. Powis, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 89, 91 (1915).

¹²⁾ Mc Taggart, *Phil. Mag.* [VI] 27, 297 (1914).

¹³⁾ H. Freundlich, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 44, 129 (1903).

¹⁴⁾ G. v. Elissasoff, loc. cit.

¹⁵⁾ E. F. Burton, *Phil. Mag.* [VI] 12, 472 (1906).

¹⁶⁾ G. Gouy, *Ann. chim. phys.* [VII] 29, 145 (1903); [VIII] 8, 291 (1906); [VIII] 9, 75 (1906).
H. Freundlich, *Kapillarchemie* (1909), 187.

¹⁷⁾ G. Gouy, loc. cit.

¹⁸⁾ H. Freundlich, loc. cit.

¹⁹⁾ F. Krüger, *Zeitschr. f. Elektr.* 19, 617 (1913).

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50. —

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

Ueber die Farbe von Photochlorid und von kolloidem Silber. I.

Von Karl Schaum und Hermann Lang (Gießen).

(Eingegangen an 27. Januar 1921.)

Die Ursachen der Farbenmannigfaltigkeit und des Farbenanpassungsvermögens der Photohaloide sind noch nicht genügend aufgeklärt. Die Verschiedenheit der Farbtöne — nur mit diesem Problem beschäftigt sich die nachstehende Studie — kann beruhen auf verschiedener Größe, verschiedener Gestalt, verschiedenem Abstand u. a. der an oder in dem Halogensilber adsorbierten Silberpartikelchen. Es schien erwünscht:

1. Silbersole mit möglichst einfachem, leicht reproduzierbarem Charakter herzustellen und deren Durchlaß-, Aufsichts- und Diffusionsfarbe¹⁾ zu untersuchen;

2. den Einfluß der Teilchenvergrößerung und -verkleinerung auf das optische Verhalten durch ultramikroskopische Beobachtung — möglichst an einem einzelnen Teilchen — zu studieren;

3. die Wirkung der Abstandsänderung auf das optische Verhalten festzustellen;

4. mit Hilfe definierter Silbersole Photohaloide herzustellen und deren Farbe mit der des erzeugenden Sols zu vergleichen;

5. aus Photohaloiden von bestimmter Farbe das Halogensilber herauszulösen und die optischen Eigenschaften des zurückbleibenden Silbers zu studieren.

1. Herstellung und Eigenschaften der Silbersole.

Erwünscht waren Silbersole mit folgenden Eigenschaften:

¹⁾ Die Durchlaß(-sichts-)farbe wird beobachtet im durchfallenden, die Aufsichtsfarbe im auffallenden Licht, die Diffusionsfarbe ultramikroskopisch an den einzelnen Teilchen.

a) möglichst geringer Gehalt an Fremdstoffen;

b) möglichst ausgesprochene Durchsichtsfarben;

c) möglichst leichte Veränderlichkeit der Farbe bei geringer Veränderung der Herstellungsbedingungen.

Das recht reine aber sehr heterodisperse Bredig'sche Sol ließ sich leider weder durch Sedimentation noch durch Zentrifugieren in leidlich homodisperse Sole trennen; auch das nach V. Kohlschütter²⁾ durch Reduktion mittelst H_2O_2 erhaltene Sol ließ sich nicht verwerten. Wir mußten deshalb zu den wenig reinen Solen nach Carey Lea und Lüppo-Cramer greifen. Das Keimsol wurde nach der von Lüppo-Cramer³⁾ angegebenen Vorschrift hergestellt:

10 ccm zehnproz. Lösung von gelbem Dextrin,
10 ccm zehnproz. Lösung von NaOH,
7,5 ccm zehnproz. Lösung von $AgNO_3$,
22,5 ccm Wasser;

diese Mischung wird nach $\frac{1}{2}$ Stunde auf 1500 ccm verdünnt. Dieses Keimsol ist optisch fast leer, in der Durchsicht braunrot, in sehr geringer Schichtdicke oder bei großer Verdünnung rein gelb, und enthält Silber in sehr hohem Dispersitätsgrad.

Reduziert man gleiche Mengen von $AgNO_3$ in gelatinehaltiger Lösung durch Entwickler unter sonst gleichen Umständen, aber nach Zusatz wechselnder Mengen von Keimsol, d. h.

²⁾ V. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 49 (1908).

³⁾ Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 7, 99 (1910); 8, 97; 9, 73 (1911); 14, 136 (1914).

bei verschiedenen Konzentrationen von Silberkeimen, so erhält man bekanntlich Silbersole von verschiedenem, der Silberkeimkonzentration parallel gehendem Dispersitätsgrad. Die Durchlaßfarbe wässriger Ag-Sole müßte nach der Mie'schen Theorie folgende Abhängigkeit von dem Durchmesser der (kugelförmigen) Teilchen aufweisen⁴⁾:

Durchmesser in μ :	80	100	120
Durchlaßfarbe:	orange	rot	purpur
Durchmesser in μ :	140	160	180
Durchlaßfarbe:	blauviolett	blau	blaugrün

Die Farbenfolge bei den unter den angegebenen Bedingungen entstehenden Ag-Solen weicht, wie schon Lüppo-Cramer fand, oft von dieser Skala ab, indem an Stelle der roten Töne braungüne bis grüne treten; diese Anomalie soll später besprochen werden. Lüppo-Cramer⁵⁾ und P. Wolski⁶⁾ geben Vorschriften zur Erzeugung von Silbersolen mit der ganzen Farbenskala von gelb bis blau; dabei spielt der Zusatz wechselnder Mengen von Phosphorsäure oder von Zitronensäure eine ausschlaggebende, aber nicht ganz einfache Rolle. Wir fanden, daß man durch schrittweise „Verstärkung“, vom Keimsol ausgehend, in leicht zu übersehender Weise jene Farbenskala erhalten kann. Zur „Verstärkung“ verwendeten wir folgende Lösungen, modifizierte Vorschrift nach Lumière und Seyewetz:

Lösung A: 18 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{aq}$ + 0,75 g AgNO_3 zu 100 ccm gelöst;

Lösung B: 2 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{aq}$ + 2 g p-Phenylen-diamin zu 100 ccm gelöst.

Die Verstärkung muß unter Zusatz von Gelatine erfolgen; in gelatinefreier Lösung erhält man auch bei vorsichtigstem Arbeiten (bei niederen Temperaturen, bei Verdünnung usw.) immer nur schwarzbraune, schnell sedimentierende Sole. Die Menge der zugesetzten Gelatine ist ohne sonderlichen Einfluß auf die Farbe des entstehenden Sols, wie z. B. folgende Zusammenstellung zeigt:

vierproz. Gelatine-lösung	Wasser	Zehnproz. AgNO_3 -Lösung	Zehnproz. alkoholische Hydrochinonlösung	Durchsichtsfarbe
10 ccm	0 ccm	0,4 ccm	0,4 ccm	rotbraun
5 „	5 „	„	„	Uebergänge
2 „	8 „	„	„	zwischen rotbraun und
1 „	9 „	„	„	grünbraun
0,5 „	9,5 „	„	„	grünbraun

⁴⁾ E. Müller, Ann. d. Phys. 35, 500 (1911).

⁵⁾ Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 14, 130 (1914).

⁶⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchemisches Praktikum (1920), 60.

Eine Veränderung der Gelatinemengen zwischen 1 und 20 bringt demnach nur eine verhältnismäßig kleine Farbverschiebung hervor; hält man also die Gelatinemenge einigermaßen konstant, so kann ihr Einfluß vernachlässigt werden. Setzt man zu 0,1 ccm Keimsol etwas Gelatine und 2 ccm Lösung B, fügt man sodann im Verlauf einer Viertelstunde 6 ccm Lösung A tropfenweise hinzu, so erhält man (ähnlich wie Lüppo-Cramer mit Silbernitrat-Hydrochinon) allmählichen Farbübergang von gelb nach gelbrot, rot, purpur, violett, blau, blaugrün (in geringer Schichtdicke oder nach Verdünnung zu beobachten). Um leicht reproduzierbare Lösungen bestimmter Farbe zu erhalten, dient folgende Vorschrift, die sich als zweckmäßigstes Arbeitsverfahren erwies:

Nr.	Zusammensetzung	Eigenschaften des Sols
I	0,2 ccm Keimsol 9,2 „ 1proz. Gelatinel. 0,2 „ Lösung B 0,4 „ Lösung A*)	Durchsichtsfarbe orange-rot; nach Verdünnung gelb; deutlicher Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe unter gewöhnlich. Bedingungen kaum wahrnehmbar.
II	5,0 ccm Sol I 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe tiefrot, nach Verdünnung gelb-orange; starker Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe bläulich.
III	5,0 ccm Sol II 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe tiefrot, nach Verdünnung orange; stärkerer Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe blaugrau.
IV	5,0 ccm Sol III 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe dunkelrot, nach Verdünnung orange-rot; noch stärkerer Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe blaugrün-grau.
V	5,0 ccm Sol IV 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe purpur, nach Verdünnung rotviolett; noch stärkerer Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe graugrün.
VI	5,0 ccm Sol V 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe **) blauviolett; noch stärkerer Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe graugelb.
VII	5,0 ccm Sol VI 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe **) blaugrün; sehr starker Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe gelb.

*) Wird tropfenweise zugegeben.

**) Erst nach Verdünnung deutlich erkennbar.

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, ändern sich Durchsichts-, Aufsichtsfarbe und Tyndallkegel in der zu erwartenden Weise. Setzt man

noch mehr Verstärkerlösung zu, so treten wieder violette Färbungen auf, die aber durch farbige Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins verursacht werden. Ob die Eigenfarbe eines bestimmten Ag-Sols durch diese Produkte merklich beeinflusst ist, kann man nach Ultrafiltration oder Zentrifugieren erkennen; durch diese Prozeduren kann nämlich das kolloide Silber soweit entzogen werden, daß die Lösung fast optisch leer erscheint.

Der Vorteil der oben gegebenen Vorschrift besteht darin, daß bei dieser Arbeitsweise niemals die schon erwähnten anomalen grünen Sole auftreten, über die im folgenden Abschnitt einiges Nähere gesagt werden soll.

2. Die anomalen grünen Sole.

Lüppo-Cramer⁷⁾ hat die Annahme gemacht, daß die an Stelle der zu erwartenden orangeroten und roten Sole auftretenden grünen Lösungen Sekundärteilchen enthalten; dafür sprechen die Tatsachen, daß nach unseren Beobachtungen (s. S. 244) sehr geringer Gelatinegehalt grünliche Töne, daß dagegen, wie Lüppo-Cramer fand, NaCl die Entstehung roter Lösungen begünstigt (wohl infolge von Stabilisierung der Ag-Teilchen durch Cl'-Adsorption). Von unseren weiteren Beobachtungen über diese grünen Sole heben wir die folgenden hervor: Der Tyndallkegel ist sehr schwach (Unterschied gegenüber den grobdispersen grünblauen Lösungen); normale gelatinearme rote Sole, die nach den älteren Vorschriften erhalten waren, schlagen beim Erwärmen leicht (besonders im frisch hergestellten Zustand) in grüne Lösungen um, häufig auch bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe eines Tages (dagegen sind die nach unserer Vorschrift erhaltenen roten Sole ganz stabil); umgekehrt nehmen manchmal grüne Lösungen durch Erwärmen eine rote Farbe an. Setzt man zu einigen ccm des anomalen grünen Sols einige ccm Lösung B und dann tropfenweise etwa die doppelte Menge von Lösung A, so treten nacheinander die Farben grün, oliv, purpur, violett, blau, blaugrün auf; es erscheint immerhin auffallend, daß ein Sol mit verhältnismäßig komplizierten Sekundärteilchen sich beim Verstärken wie ein Sol mit massiven Primärteilchen verhalten soll.

3. Die Wirkung von silberlösenden Agenzien.

Man sollte erwarten, daß beim Behandeln eines grobdispersen Ag-Sols mit silberlösenden

Agenzien, z. B. mit photographischen Abschwächer-Lösungen, mit H_2O_2 usw., die oben angegebene Farbenskala in der umgekehrten Reihenfolge durchlaufen würde; das ist nun bemerkenswerter Weise nicht der Fall; vielmehr tritt eine allmähliche Aufhellung ohne sehr ausgesprochene Farbänderung ein; blaue Sole gehen durch violett, violette durch rosa, rote durch orange usw. in farblose Lösungen über und ähnliche. Diese Feststellungen stehen in Einklang mit Untersuchungen von K. Schaum und E. Schloemann⁸⁾, die ähnliche Resultate bei der Abschwächung von farbigen Ag-Gelatineschichten erhielten. (Vgl. hierzu S. 247.)

4. Ultramikroskopische Beobachtungen der Sole.

Die nach Lüppo-Cramer sowie die nach unserem Verfahren hergestellten Sole wurden mit Hilfe Leitz'scher⁹⁾ und Seibert'scher ultramikroskopischer Apparate unter Verwendung von fehlerfreien Objektträgern aus geschmolzenem Quarz oder aus hartem Spezialglas (die nach der Siedentopf'schen Vorschrift gereinigt wurden), untersucht. Da es uns sehr wichtig erschien, ein und dasselbe Teilchen längere Zeit, z. B. während seiner Verstärkung oder Abschwächung, beobachten zu können, schalteten wir die Brown'sche Bewegung auf folgende Weise aus. Einige ccm passend verdünnten Sols wurden mit zehnprozentiger warmer Gelatinelösung versetzt, auf den Objektträger gegossen und sofort wieder (ev. unter Abschleudern) abfließen gelassen. Man erhält eine, nach wenigen Minuten trockene, sehr dünne (schwache Interferenzfarben zeigende) klare Schicht, in der die Teilchen bei den zweckmäßigen Vergrößerungen (100—400fach linear) praktisch in einer Ebene liegen; dadurch sind Farbbestimmung eines einzelnen Teilchens, Auszählungen u. a. leicht durchführbar.

Zunächst wurde eine Reihe von Ag-Solen nach Lüppo-Cramer untersucht. Zu je 10 ccm zweiprozentiger Gelatinelösung wurde die in nachstehender Tabelle verzeichnete Menge Keimsol, sodann 0,4 ccm zehnprozentige $AgNO_3$ -Lösung + 0,4 ccm zehnprozentige alkoholische Hydrochinonlösung zugegeben.

⁸⁾ K. Schaum u. E. Schloemann, Zeitschr. f. wiss. Phot. 5, 119 (1907).

⁹⁾ Das Institut ist der Firma E. Leitz für die freundliche Ueberlassung wertvoller optischer Hilfsmittel zu größtem Dank verpflichtet. Ferner haben wir Herrn Dr. P. Köttgen in Gießen für die Bereitwilligkeit, mit der er uns ein Spezialmikroskop von Seibert und eine Zentrifuge zur Verfügung stellte, bestens zu danken.

⁷⁾ Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 8, 240 (1911).

Nr.	Herstellungsart	Durchsichtsfarbe	Ultramikroskopischer Befund
I	2,7 ccm Keimsol	olivbraun	blaugrüne und rote Teilchen mit lebhafter Molekularbewegung
II	0,8 „ „	olivgrün	wenig weiße Teilchen; ferner blaugrüne und (vorwiegend) grüne, orange und rote Teilchen mit starker Molekularbewegung
III	0,2 „ „	violett	viel weiße Teilchen; vorwiegend aber grüne, orange und rote Teilchen mit starker Molekularbewegung
IV	0,1 „ „	blau	fast nur weiße oder gelbliche Teilchen mit träger Molekularbewegung; vereinzelte rote und grüne Teilchen
V	Sol I, mehrere Minuten gekocht	rein rot	ähnlich wie Sol I und II
VI	Sol II, „ „ „	rein grün	ähnlich wie Sol V
VII	Sol III, „ „ „	violett (wie Sol III)	wie Sol III
VIII	Sol IV, „ „ „	blau (wie Sol IV)	wie Sol IV

Es ist auffallend, daß das ultramikroskopische Bild der doch nahezu komplementär gefärbten Sole V und VI keine wesentlichen Unterschiede erkennen läßt; überhaupt ist ein Zusammenhang zwischen Durchlaß- und Diffusionsfarbe infolge der Farbenmannigfaltigkeit der Teilchen nicht ohne weiteres festzustellen. Versuche, das Verhältnis zwischen den verschiedenfarbigen Partikelchen in den einzelnen Solen durch Auszählen zu ermitteln und daraus jenen Zusammenhang abzuleiten, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. (Siehe dazu S. 247.)

Sehr viel einfacher liegen die Verhältnisse bei den nach unserem Verfahren hergestellten Solen; die Nummern in folgender Zusammenstellung entsprechen den Nummern auf S. 244.

Nr.	Durchsichtsfarbe (des verdünnten Sols)	Ultramikroskopischer Befund
I	gelb	fast nur sehr lichtschwache, etwa blauviolette Teilchen
II	gelb-orange	fast nur lichtschwache blaue Teilchen
III	orange	lichtstärkere blaue Teilchen
IV	orangerot	vorwiegend blaue, daneben blaugrüne und einige orange Teilchen
V	rotviolett	keine blauen, aber viele blaugrüne, orange und rote Teilchen
VI	blauviolett	vorherrschend orange und gelbe Teilchen
VII	blaugrün	fast nur gelbe und weiße Teilchen

Es wäre zu erwarten, daß sich folgende Durchlaß- und Diffusionsfarben entsprächen:

Durchlaßfarbe: gelb orange rot purpur
Diffusionsfarbe: violett blau blaugrün grün

Durchlaßfarbe: violett blau blaugrün;
Diffusionsfarbe: gelb orange rot;

Das trifft, wie die vorstehende Tabelle zeigt, auch annähernd zu; jedenfalls sind unsere Sole in weit höherem Grade homodispers als die nach den älteren Vorschriften hergestellten. Es erscheint aber fraglich, ob die besonders bei rotvioletten Solen beobachteten roten Partikelchen wirklich einem verhältnismäßig großen Teilchendurchmesser entsprechen; dazu erscheint ihre Helligkeit (auch unter Berücksichtigung der physiologischen Helligkeitswerte der Farben) zu gering; und ähnliches gilt wohl auch für einen Teil der orange Partikelchen; vor allem aber müßte die Zahl der orangen und roten Teilchen in den Solen VI und VII eine besonders große sein, was nicht der Fall ist. Diese Verhältnisse werden durch die im folgenden Abschnitt besprochenen Versuche aufgeklärt.

5. Ultramikroskopische Beobachtung der Teilchenvergrößerung.

Zwei feine Glasfäden werden in 1 cm Abstand nebeneinander auf einen Objektträger gelegt und mit einem Deckgläschen überdeckt. Etwas Keimsol wird mit Lösung A und wenig zehnprozentiger Gelatinelösung versetzt, hiervon ein Tropfen unter das Deckglas eingeführt und dann eine kleine Menge verdünnter Lösung B an den Rand des Deckglases gebracht. Man beobachtet nun, wie beim Hineindiffundieren zunächst sehr lichtschwache blauviolette Teilchen entstehen, die unter Helligkeitszunahme über

blau, grünblau, grün, sich nach gelb ändern. Da die Diffusion ständig fortschreitet, hat man nach einiger Zeit die in Fig. 1 angedeuteten Verhältnisse. Die (natürlich kontinuierlich ineinander übergehenden) Diffusionsfarbzonen kann man bei genügend heller Beleuchtung auch makroskopisch sehen; an der Kontaktstelle sieht man orange Töne. Es sei noch bemerkt, daß durch Neubildung von Keimen die Verhältnisse etwas kompliziert werden.

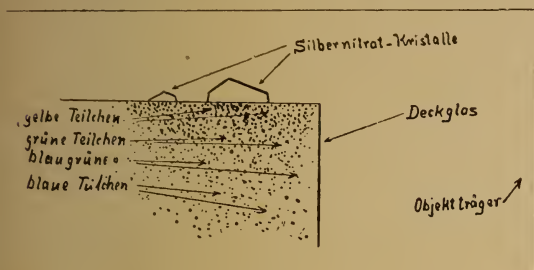


Fig. 1

Ultramikroskopische Beobachtung des Verstärkungsvorgangs

Es erschien uns sehr wichtig, die Farbänderung eines einzelnen Teilchens während seines Wachstums zu beobachten; bei der eben beschriebenen Versuchsanordnung ist das (wegen zu dichter Häufung der Partikelchen und zu schnellem Ablauf des Vorgangs) nicht so leicht durchzuführen, wie bei folgendem Verfahren.

1 ccm Keimsol wird aufs 10fache verdünnt, hiervon 0,1 ccm zu 10 ccm warmer zehnprozentiger Gelatinelösung gegeben und 0,5 ccm Lösung B zugesetzt. 1 Tropfen dieser Mischung wird unter das Deckgläschen eingeführt und an den Rand desselben ein kleines AgNO_3 -Kriställchen gebracht. Das Nitrat geht langsam in Lösung und diffundiert mit geringer Geschwindigkeit in die erstarrte Gelatine. Jetzt ist es möglich, das Fadenkreuz auf eines der wenigen zunächst entstehenden blavioletten Teilchen einzustellen und dessen allmählich erfolgende Farbänderung zu verfolgen, die — wie nach dem oben beschriebenen Versuch zu erwarten — über blau, grünblau, grün nach gelb verläuft. Sehr bemerkenswerter Weise beobachtet man niemals rot als Diffusionsfarbe (orange tritt manchmal auf); es wird das daher rühren, daß die Intensitätskurve für das diffundierte Licht mit zunehmendem Teilchendurchmesser ein immer breiteres Maximum aufweist, das Licht also immer weißlicher wird.

Sind nun die — besonders in den Lüppler-Cramer'schen Solen auftretenden — roten Teilchen durch Abweichungen von der Kugel-

gestalt, durch Anwesenheit von Fremdstoffen (Ag-Verbindungen) oder dergl. zu deuten? Zu beachten ist die Tatsache, daß sie nur bei Anwesenheit zahlreicher grünblauer oder grüner Partikelchen beobachtet wurden; es lag deshalb der Verdacht nahe, daß die „rote“ Färbung vielleicht durch Kontrastwirkung entsteht. Dafür sprechen folgende Beobachtungen:

1. Engt man das Gesichtsfeld durch eine Okularblende so weit ein, daß man nur noch wenige Teilchen neben den roten sieht, so erscheint die Farbe der letzteren viel weniger deutlich.

2. Wird ein rotes Teilchen möglichst isoliert, so ist seine Farbe schwer zu definieren; verschiedene Beobachter geben sie bisweilen ganz verschieden an.

3. Beobachtet man ein grobdisperses Sol im Hellfeld bei Beleuchtung mit grünem Licht, und gleich danach im Dunkelfeld bei Beleuchtung mit weißem Licht, so erscheinen alle Teilchen tiefrot, mit dem nicht ermüdeten Auge aber weiß! Dieser Empfindungsunterschied hält mehrere Minuten lang an. Man erkennt, wie vorsichtig man bei derartigen Farbenbestimmungen sein muß, und warum die auf S. 246 erwähnten Auszählungen zu keinem brauchbaren Resultat führen konnten.

Die „roten“ Teilchen dürften also lichtschwache Partikelchen sein, deren Diffusionsfarbe wegen ihrer Kleinheit, Gestalt oder chemischen Natur wenig ausgesprochen ist.

6. Ultramikroskopische Beobachtung der Teilchenverkleinerung.

In ähnlicher Weise wurde auch der durch Persulfat, Farmer'schen Abschwächer u. a. bewirkte Vorgang der Teilchenverkleinerung beobachtet. Hierbei konnte auffallender Weise niemals eine wirkliche Aenderung der Farbe eines bestimmten Partikelchens — mochte es ein gelbes, ein grünes, ein blaues sein — festgestellt werden; es trat nur eine Helligkeitsabnahme, ein Undeutlichwerden der Farbe und schließliches Verschwinden des Teilchens in die Erscheinung. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den im Abschnitt 3 geschilderten Versuchen; eine eigentliche Erklärung für die sehr merkwürdige Tatsache vermögen wir nicht zu geben; man muß annehmen, daß der Verkleinerungsprozeß nicht die einfache Umkehrung des Vergrößerungsvorganges darstellt, doch ist nicht ersichtlich, aus welchen Gründen die Vorgänge sich nicht entsprechen und warum eine

anders verlaufende „Abschwächung“ keine Farbenänderung bewirkt.

7. Die Aufsichtsfarbe.

Für die Beurteilung der Photohaloide sind die Beziehungen zwischen Aufsichtsfarbe, Diffusionsfarbe und Durchlaßfarbe von Wichtigkeit. Die folgende Zusammenstellung zeigt die zusammengehörigen Farbgruppen für eine Reihe von unseren Solen.

Durchsichtsfarbe	gelb	orange	rot
Diffusionsfarbe	blauviolett	blau	blaugrün
Aufsichtsfarbe	bläulich (kaum wahrnehmbar)		bläulichgrün

Durchsichtsfarbe	purpur	violett	blau	blaugrün
Diffusionsfarbe	grün	grüngelb	gelb	weißgelb
Aufsichtsfarbe	graugrün	graugelb	gelb	gelbbraun

Zunehmende Teilchengröße und Trübung →

Während bei höheren Dispersitätsgraden Durchsichts- und Diffusionsfarbe komplementär sind, treten bei größeren Solen Abweichungen auf, teils wirkliche, infolge mangelnder Homodispersität, teils scheinbare, infolge störender Einflüsse der Trübung; so kann z. B. die blaugrüne Farbe des oben verzeichneten größten Sols nur erkannt werden, wenn jegliches von der Seite oder aus der Beobachtungsrichtung kommende Licht sorgfältig ausgeschlossen wird.

Die mit abnehmendem Dispersitätsgrad immer deutlicher werdende Aufsichtsfarbe ist wenig rein, da die Sole — besonders die größeren — Teilchen verschiedener Größe enthalten und weil ferner eingedrungenes und aus dem Innern reflektiertes Licht sich dem diffundierten beimischt, um so mehr, je geringer die Trübung ist; daher kann man bei den feinsten Dispersionen die Aufsichtsfarbe am besten an dünnen (gelatinierten) Schichten erkennen, die etwa an den Wänden eines Reagenzglases haften; die orangen Sole zeigen dann einen bläulichen Schimmer. Bei möglichster Abwesenheit von durchgegangenem Licht ist, wie man erkennt, die Aufsichtsfarbe annähernd komplementär zur Durchsichtsfarbe.

8. Spektralphotometrische Untersuchungen.

Nachdem es uns gelungen war, leidlich homodisperse Sole herzustellen, schien es erwünscht, die von R. Gans¹⁰⁾ und N. E. Pihlblad¹¹⁾ ausgeführten spektralphotometrischen Messungen zu wiederholen. Mit Hilfe des König-Martens'schen Spektralphotometers

wurden die dekadischen Extinktionskoeffizienten für die Konzentration 1 Millimol/Liter an einigen nach unserem Verfahren, aber unter den in nachstehender Tabelle verzeichneten Konzentrationsverhältnissen hergestellten Solen gemessen.

Nr.	Zusammensetzung	Ag-Konzentration in Millimol-Liter	Durchsichtsfarbe
0	Keimsol	2,94	gelb (stark verd.)
I	0,5 ccm Keimsol 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 1,0 „ Lösung B 2,0 „ Lösung A 15,5 „ Wasser	2,21	orange
II	10,0 ccm Sol I 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 1,0 „ Lösung B 2,0 „ Lösung A 6,0 „ Wasser	2,21	orangerot
III	10,0 ccm Sol II 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 1,0 „ Lösung B 2,0 „ Lösung A 6,0 „ Wasser	2,21	purpur
IV	10,0 ccm Sol III 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 0,5 „ Lösung B 1,0 „ Lösung A 7,5 „ Wasser	1,65	violett
V	10,0 ccm Sol IV 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 0,5 „ Lösung B 1,0 „ Lösung A 7,5 „ Wasser	1,37	blaugrau

Die Lösung A wurde tropfenweise unter ständigem Umschütteln zugesetzt; die zum Auffüllen auf 20 ccm nötige Wassermenge enthielt einen Zusatz an warmer Gelatinelösung, der ausreichend war, um dem Gemisch nach dem Erkalten eine gallertartige Beschaffenheit zu verleihen; dadurch sollte einer etwaigen Sedimentation vorgebeugt werden. Die Mischungen wurden in ganz frischem Zustand photometriert. In die Kompensationsröhre wurde Wasser gefüllt; ein Ultrafiltrat oder dergl. zu verwenden, erwies sich nicht als zweckmäßig, da ein solches meist noch absorbierende Ultramikronen enthält usw. Die Messungen geschahen bei möglichst geeigneten Schichtdicken und Verdünnungen; von der Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes, die schon von den obengenannten Forschern festgestellt worden war, überzeugten wir uns durch besondere Versuche. Die nachstehende Tabelle gibt die er-

¹⁰⁾ R. Gans, Ann. d. Phys. 47, 270 (1915).

¹¹⁾ N. E. Pihlblad, Diss. (Upsala 1918), 33.

haltenen Werte für die gemessenen Sole Nr. II wurde nicht näher untersucht, da nur geringe Unterschiede gegenüber Nr. I bestanden.

Sol Nr. $\lambda(\mu\mu)$	0	I	III	IV	V
700	—	0,270	2,00	4,43	4,85
680	0,087	—	—	—	—
650	—	0,180	3,24	5,90	5,70
600	0,176	0,550	4,97	8,20	7,44
580	—	—	5,40	—	—
546	0,407	1,07	6,20	10,5	7,45
520	0,775	2,09	7,41	10,9	7,07
500	1,01	3,43	10,6	10,9	6,88
480	1,58	4,91	11,1	10,9	6,68
470	2,48	—	—	—	—
460	—	9,90	10,9	—	—
436	8,07	58,4	8,00	10,1	7,02

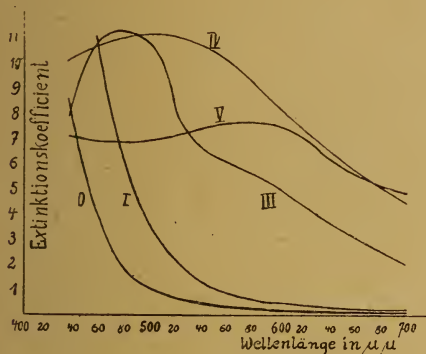


Fig. 2

Extinktionskurven von Silbersolen

Die in Fig. 2 gegebene graphische Darstellung dieser Werte zeigt, daß die hochdispersen Sole ihr Absorptionsmaximum im Ultraviolett haben; besondere Versuche, die nach einem in der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie 19, 56 (1919) beschriebenen Verfahren angestellt wurden, lieferten genauere Daten, die aber an anderer Stelle mitgeteilt werden sollen. Bei den Kurven für gröbere Dispersionen geben sich mehrere Maxima zu erkennen (vgl. Pihlblad); durch Zentrifugieren, Ultrafiltration usw. hoffen wir diese Sole noch einheitlicher gestalten zu können; wir verzichten deshalb vorläufig auf die nähere Diskussion dieser Resultate.

9. Farbe und Teilchengröße.

Um zu prüfen, ob die Durchlaßfarben unserer Sole den auf S. 244 geforderten Zusammenhang mit der Teilchengröße aufweisen, stellten wir folgende Versuche an. An einem blaugrünen Sol wurde mit Hilfe des Siedentopf-Zsigmondy'schen Spaltultramikroskops die Zahl der Teilchen (nach starker Verdünnung) zu 6000/cmm bestimmt; aus der zur Herstellung verwendeten AgNO_3 -Menge ergab sich das entsprechende Ag-Gewicht zu $45 \cdot 10^{-15}$ g; daraus würde nach der bekannten Formel für den Teilchendurchmesser der Wert $100 \mu\mu$ gefunden werden, während er nach S. 244 $180 \mu\mu$ betragen soll. Messungsungenauigkeiten, Abweichungen der Teilchengestalt von der Kugel-form und mangelhafte Monodispersität werden diese Differenz bedingen. Wir haben uns deshalb zunächst darauf beschränkt, die relative Teilchengröße unserer Sole annähernd zu ermitteln.

Zu diesem Zweck setzen wir den Durchmesser für die Teilchen im blaugrünen Sol $= 180 \mu\mu$; dann berechnen sich aus den zur Bildung der einzelnen Sole verbrauchten AgNO_3 -Mengen (unter der natürlich nicht ganz einwandfreien Annahme, daß sich die Zahl der Teilchen nicht geändert hat) für zwei Reihen von Solen folgende Werte:

Durchsichtsfarbe	Sol-Reihe A		Sol-Reihe B
	Teilchendurchmesser in $\mu\mu$		
	nach Mie	gefunden	gefunden
gelborange	—	—	60
orange	80	70	—
orangerot	—	—	90
rot	100	90	—
purpur	120	110	120
violett	—	—	150
blauviolett	140	137	—
blau	160	—	—
blaugrün	180	[180]	[180]

Diese Tabelle zeigt, daß der Teilchendurchmesser für blaugüne Sole etwa dem dreifachen Wert des Durchmessers für gelborange Dispersionen entspricht, wie es die Theorie fordert.

Gießen, Januar 1921.

Physikalisch-chemisches Institut.

Ueber den Einfluß der Farbstoffe auf die Elektrokapillarkurve.

Von H. Freundlich und Marie Wreschner.

(Eingegangen am 24. Februar 1921.)

In einer Untersuchung von H. Freundlich und P. Rona¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Belegungen einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Phasen, einer festen, oder flüssigen, gegen eine zweite flüssige — meist eine wässrige Lösung — nicht im molekularen Abstand voneinander liegen, sondern daß die in der wässrigen Flüssigkeit befindliche Belegung meist tief in die Flüssigkeit selbst hineinragt. Man muß so den Nernst'schen Potentialsprung ϵ von dem elektrokinetischen Potentialsprung ζ unterscheiden. Beim Nernst'schen Potentialsprung, etwa dem eines Metalls, liegt die eine Belegung in der Oberfläche des Metalls selbst, die andere im Innern der Flüssigkeit, und nur die Konzentration und Eigenschaften der Metallionen, die auch in die Metalloberfläche einzutreten vermögen, sind für die Potentialdifferenz ϵ maßgebend. Beim elektrokinetischen Potentialsprung ζ handelt es sich dagegen um die Potentialdifferenz, die in der Flüssigkeit selbst zwischen der fest an dem Metall haftenden Flüssigkeitshaut und der inneren beweglichen Flüssigkeit besteht. Diese hängt nicht bloß vom Metallion des betreffenden Metalls ab, bzw. überhaupt von den Metallionen, die in die Metalloberfläche einzutreten vermögen, sondern praktisch von allen in der Lösung vorhandenen Ionen, vorzüglich von den stark adsorbierbaren und hochwertigen. In den galvanischen Ketten mißt man einseitig Summen der Potentialdifferenzen ϵ (unter Umständen zusammen mit Diffusionspotentialsprüngen), bei den elektrokinetischen Erscheinungen, wie der Kataphorese, Elektromose, den Strömungspotentialen und dergl., einseitig die Potentialdifferenz ζ .

Eine Größe, die von beiden abhängt, ist nun die Grenzflächenspannung σ des Quecksilbers gegen wässrige Lösungen. Maßgebend für σ ist nicht bloß die Ladung der metallischen Oberfläche des Quecksilbers selbst, für die es auf das ϵ ankommt, sondern auch die Eigenschaften der fest an der Quecksilberoberfläche haftenden Wasserhaut. Wie in der genannten Abhandlung von H. Freundlich und P. Rona entwickelt wird, muß der Verlauf der Potentialkurve (vergleiche Fig. 1 in Kolloid-Zeitschrift 28, Seite 241 [1921]) in dieser Haut auch

das Verhältnis von Grenzflächenspannung und Ladung beeinflussen, also das Maximum der Elektrokapillarkurve verschieben, ein Ergebnis, zu dem in anderer Form schon früher L. G. Gouy²⁾ und H. Freundlich³⁾ gelangten; und zwar ergibt sich, daß kapillaraktive Kationen wesentlich nur den negativen, absteigenden Ast der Elektrokapillarkurve erniedrigen, also das Maximum nach dem positiven Ast hin verschieben, während kapillaraktive Anionen den positiven, aufsteigenden Ast erniedrigen, das Maximum also nach dem negativen Ast verschieben. Ein derartiges Verhalten geht schon aus den Messungen Gouy's hervor; die entgegengesetzte Verschiebung durch das kapillaraktive Kaffein in schwefelsaurer Lösung einerseits, durch das schon merklich kapillaraktive Jodion andererseits, ist schon früher hervorgehoben worden⁴⁾.

Es schien aber doch lohnend, einmal so ausgeprägt kapillaraktive Stoffe zu prüfen, wie es die Farbstoffe sind, bei denen die basischen und sauren die gewünschten Gegensätze liefern. Drei Versuchsreihen waren eigentlich durchzuführen:

1. Der Nachweis, daß basische und saure Farbstoffe keinen Einfluß auf die in einer galvanischen Kette befindliche Quecksilberelektrode ausüben, vorausgesetzt, daß sie die Merkurionenkonzentration nicht verändern;

2. der Nachweis, daß sie die Elektrokapillarkurve verschieben, und zwar die basischen nach dem positiven Ast, die sauren nach dem negativen Ast hin;

3. der Nachweis, daß sie elektrokinetische Erscheinungen an Quecksilber stark beeinflussen, etwa die Kataphorese von Quecksilbertropfen.

Die nachfolgende Untersuchung beschäftigt sich nur mit den beiden ersten Fragen. Die nicht ganz einfach durchzuführende Prüfung der Kataphorese von Quecksilbertropfen wird voraussichtlich Gegenstand einer späteren Untersuchung sein. Es ist dies aber kaum eine ernsthafte Lücke, denn ein derartiger Einfluß

²⁾ L. G. Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. [7] 29, 145 (1903); [8] 8, 291 (1906); [8] 9, 75 (1906).

³⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 196 u. folg.

⁴⁾ L. G. Gouy u. H. Freundlich, loc. cit.

¹⁾ SB. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 20, 397 (1920).

der basischen und sauren Farbstoffe auf elektrokinetische Erscheinungen ist sehr allgemein und für die verschiedensten Grenzflächen bekannt: Man braucht sich bloß der Rolle der Farbstoffe bei der Elektrosiose⁵⁾ und dem Strömungspotential⁶⁾ in Glaskapillaren, bei der Katakaphorese von Gasblasen⁷⁾ und bei der Koagulation⁸⁾ von negativen und positiven Solen zu erinnern.

Es wurde also einmal die galvanische Kette
 $\text{Hg/KCl-Lösung} (\frac{1}{2} \text{ norm.}) / \text{KN O}_3\text{-Lösung} /$
 $\text{AgNO}_3\text{-Lösung/Ag}$

in der üblichen Weise gemessen. Die Silber-elektrode wurde einer Normalelektrode vorgezogen, um eine größere elektromotorische Kraft (abgekürzt: E. M. K.) zu erhalten. Sie betrug 462 Millivolt. Zu der KCl-Lösung wurden nun verschiedene Farbstoffe zugesetzt. Bei der Schwerlöslichkeit des Merkurochlorids durfte man annehmen, daß sie die Merkurionkonzentration nicht merklich verändern würden. Man maß also die E. M. K. von Ketten, bei denen die ebenso konzentrierte KCl-Lösung farbstoffhaltig war, und zwar enthielt sie von basischen Farbstoffen:

Methylgrün in einer Konzentration von 0,025 Proz. (oder 0,20 Millimol im Liter),
 oder Methylenblau in einer Konzentration von 0,0125 Proz. (oder 0,13 Millimol im Liter),
 von sauren Farbstoffen:

Alizarinsulfosaures Natrium in einer Konzentration von 0,05 Proz. (oder 0,73 Millimol im Liter.)

Die Farbstoffe blieben in der verhältnismäßig konzentrierten KCl-Lösung unverändert, sie wurden also nicht ausgeflockt. Die E. M. K. der Ketten betrug in allen Fällen genau 462 Millivolt wie bei Abwesenheit der Farbstoffe.

Es wurde noch eine Versuchsreihe mit einem kapillaraktiven Stoff angestellt, der kein Farbstoff war, nämlich mit phenylsulfosaurem Natrium (in einer Konzentration von 0,05 Proz. oder 1,39 Millimol im Liter), auch hier keine Veränderung der E. M. K.

Es wurden nun in Lösungen gleicher Zusammensetzung die Elektrokapillarkurven des Quecksilbers aufgenommen. Als Kapillarelektrometer diente ein selbstgebauter Apparat von einfachster Form. Ein etwa 1 m langes Glasrohr (Durchmesser 10 mm) mit eingeschmolzener Platinelektrode verjüngte sich nach unten und endete in eine Kapillare. Ein seitliches Ansatzrohr mit Hahn verband das Elektrometerrohr über einen Gummischlauch mit einer mit Quecksilber gefüllten Kugel. Durch Heben und Senken dieser Kugel wurde die ungefähre Spiegelhöhe der Quecksilbersäule geregelt. Die Feineinstellung geschah mit Hilfe des Hahnes an dem seitlichen Ansatzrohr. Die Kugel wurde dabei ziemlich hoch festgeklammert, durch den nur ganz wenig geöffneten Hahn stieg das Quecksilber langsam in der Elektrometeröhre. Bei dieser Art der Einstellung wurde eine Genauigkeit von etwa 0,2 mm erreicht. Es darf nur bei steigender Quecksilbersäule abgelesen werden.

Die Kapillare mußte häufig ausgewechselt werden. Um dies leicht ausführen zu können, wurde das Elektrometerrohr kurz über der Kapillare durchschnitten und eine Schlauchverbindung hergestellt. Mit Hilfe einer Klammer wurden die beiden Glasteile fest aneinandergepreßt, um Dehnungen der Schlauchverbindung zu verhindern. Der Quecksilberfaden in der Kapillare wurde durch ein Mikroskop mit Millimeterskala beobachtet. Man stellte den Quecksilbermeniskus in der Kapillare immer auf einen bestimmten Skalenteil ein und las die entsprechende Höhe der Quecksilbersäule ab.

Die positive Elektrode befand sich in einem besonderen Gefäß. Sie bestand aus einer Quecksilbermasse, in die ein isolierter Platindraht tauchte. Um sie unpolarisierbar zu machen, war das in der KCl-Lösung befindliche Quecksilber mit ein wenig Kalomel bedeckt. Das Elektrodengefäß stand durch einen Streifen Filtrierpapier in leitender Verbindung mit einem zweiten Gefäß, das gleichfalls Kaliumchloridlösung enthielt. Dieses zweite Gefäß war wieder durch einen Filtrierpapierstreifen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit verbunden.

Zum Erzeugen der Potentialdifferenz diente ein Akkumulator. Da demselben kein Strom entnommen wurde, blieb seine Spannung während der Messungen ziemlich konstant. Er wurde durch einen Widerstand von 20 000 Ohm kurz geschlossen. Von dem Widerstand aus wurde zu den Elektroden des Kapillarelektrometers eine Leitung abgezweigt. Abzweigungen

⁵⁾ G. v. Elissafoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385 (1912).

⁶⁾ H. Freundlich u. P. Rona, loc. cit.

⁷⁾ Mc Taggart, Phil. Mag. [6] 27, 297 (1914).

⁸⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 385 (1910); H. Freundlich u. H. Schucht, daselbst 85, 641 (1913) u. a.

über 1000 Ohm entsprachen also einer Spannungsdifferenz von etwa 0,1 Volt, und man konnte auf diese Weise die Spannungswerte bequem von 0,1 bis 2 Volt variieren.

Es wurden zu den Versuchen die oben erwähnten Farbstoffe verwendet. Die Auswahl war nicht so groß, wie man zunächst denken möchte. Einmal schieden, wie gesagt, die aus, die kolloide oder halbkolloide Lösungen gaben und deshalb in der verhältnismäßig konzentrierten Elektrolytlösung ausgeflockt wurden. Aber auch manche, bei denen dies nicht der Fall war, erwiesen sich als ungeeignet, weil der Quecksilberfaden bald zu stark an den Wänden der Kapillaren zu „kleben“ anfangte. Es machte sich die Trägheit der Einstellung bemerkbar, über die schon Gouy⁹⁾ zu klagen hatte, offenbar eine Folge starker Adsorption der Farbstoffe an den Glaswänden. Dies war namentlich bei basischen Farbstoffen, z. B. dem stark adsorbierbaren Chrysoidin, der Fall.

Auch bei den untersuchten Farbstoffen war diese Störung noch recht bemerkbar. Um ihr zu begegnen, wurde eine Reihe Vorsichtsmaß-

regeln getroffen: Es wurde möglichst schnell gearbeitet, selbst auf die Gefahr hin, daß sich noch nicht streng die statische Grenzflächen-spannung eingestellt hatte; man ließ zwischen zwei Ablesungen das Quecksilber austropfen, um die Kapillare zu reinigen; es wurde eine ziemlich dicke Kapillare verwendet, die in einer $\frac{1}{100}$ norm. Elektrolytlösung eine maximale Quecksilbersäule von 241 mm trug. Alle Kurven wurden mit der gleichen Kapillare aufgenommen, die recht konstante Werte lieferte, und die vor jeder Messung durch Aufnahme einer Elektrokapillarkurve in einer reinen KCl- oder Na_2SO_4 -Lösung auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurde. Das Ergebnis der Messungen war nun, daß in der Tat der Theorie gemäß in einer $\frac{1}{2}$ molaren KCl-Lösung die basischen Farbstoffe Methylgrün und Methylenblau das Maximum der Elektrokapillarkurve nach dem positiven aufsteigenden Ast verschieben, der saure Farbstoff alizarinsulfosaures Natrium nach dem absteigenden Ast. Ebenso wie alizarinsulfosaures Natrium verhielt sich phenylsulfosaures Natrium.

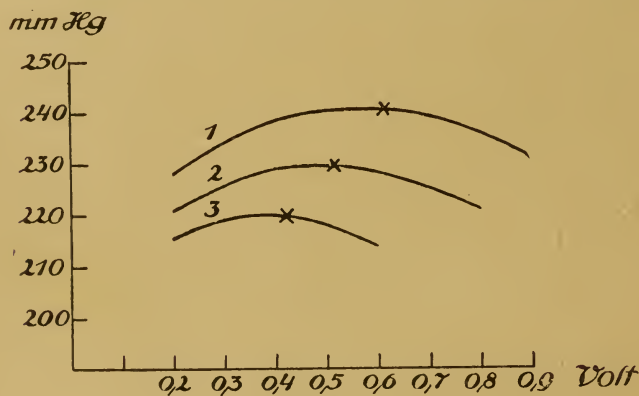


Fig. 1

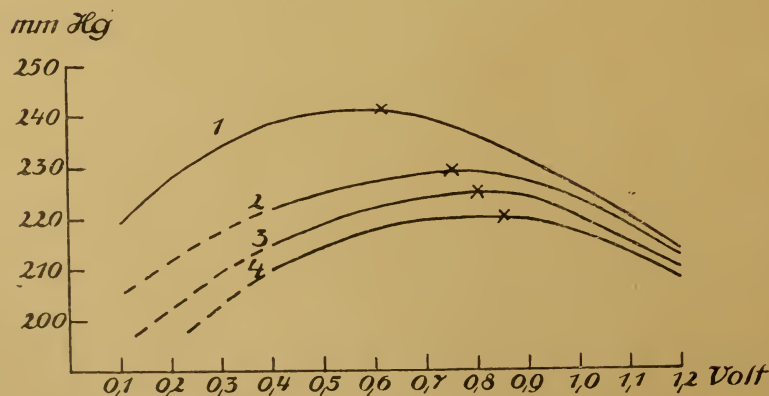


Fig. 2

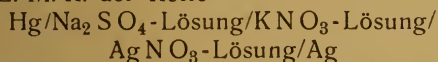
In Fig. 1 finden sich die Versuche mit Methylgrün; Kurve 1 bezieht sich auf eine reine KCl-Lösung, Kurve 2 auf eine Lösung, die 0,0125 prozentig bezüglich Methylgrün war (= 0,010 Millimol im Liter); Kurve 3 auf eine Lösung, die 0,025 prozentig war (= 0,020 Millimol im Liter).

In Fig. 2 sind die Messungen an alizarinsulfosaurem Natrium enthalten; Kurve 1 ist wieder die Kurve der reinen KCl-Lösung; Kurve 2: $\frac{1}{2}$ molare KCl-Lösung + alizarinsulfosaures Natrium 0,025 prozentig (= 0,37 Millimol im Liter); Kurve 3: $\frac{1}{2}$ molare KCl-Lösung + alizarinsulfosaures Natrium 0,05 prozentig (= 0,73 Millimol im Liter); Kurve 4: $\frac{1}{2}$ molare KCl-Lösung + alizarinsulfosaures Natrium 0,07 prozentig (= 1,02 Millimol im Liter).

Einige Versuche mit Echtsäureponceau, einem sauren Farbstoff, in Na_2SO_4 -Lösung, gaben gleichfalls eine Verschiebung im richtigen Sinn,

⁹⁾ L. G. Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. [7] 29, 239 u. folg. (1903).

also nach dem negativen Ast. Es mußte bei diesem Farbstoff Na_2SO_4 statt KCl genommen werden, weil er sich in der Lösung des letzteren nicht glatt löste. Die Ergebnisse mit diesem Farbstoff sind aber nicht einwandfrei, weil er die E. M. K. der Kette



verändert; er verschiebt wohl die Merkuroionkonzentration infolge der Entstehung eines schwerlöslichen oder komplexen Quecksilbersalzes.

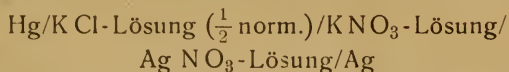
Außer der Verschiebung des Maximums zeigen die Figuren 1 und 2 auch die starke Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch die Farbstoffe, wie sie bei derart stark kapillaraktiven Stoffen verständlich ist¹⁰⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

1. Die basischen Farbstoffe Methylgrün und Methylenblau und der saure Farbstoff alizarin-

¹⁰⁾ Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 188 u. folg.

sulfosaures Natrium verändern die E. M. K. der Kette



nicht, wenn man sie der Lösung zusetzt, die die Quecksilberelektrode umspült.

2. Diese Stoffe verschieben aber das Maximum der Elektrokapillarkurve, und zwar die basischen Farbstoffe nach dem positiven Ast, die sauren nach dem negativen. Es steht dies im Einklang mit der Theorie von H. Freundlich und P. Rona über die Beziehung zwischen der Phasengrenzspannung und dem elektrokinetischen Potentialsprung ζ .

3. Außer der Verschiebung des Maximums tritt auch eine starke Erniedrigung der Elektrokapillarkurve durch diese kapillaraktiven Stoffe ein.

Dahlem.

*Kaiser-Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.*

Adsorption und Löslichkeit.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Abhandlung von E. F. Lundelius [Koll.-Zeitschr. **26**, 145 (1920)].

Von G. Georgievics.

(Eingegangen 20. Febr. 1921.)

Die genannte Abhandlung enthält eine Anzahl von Annahmen, die nicht zutreffend sind; es sei daher gestattet, einige Bemerkungen zur Richtigstellung derselben zu machen.

Zunächst ist die Annahme von Lundelius auf S. 145: „Die bisherigen Versuche, eine Relation der Größe der Adsorption und anderer Eigenschaften des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes zu finden, haben nur wenige Resultate ergeben . . .“ nicht ganz zutreffend. Schon im Jahre 1911¹⁾ hatte ich nämlich gezeigt, daß bei der Aufnahme von Säuren durch Wolle aus wässrigen Lösungen, zwischen der Größe der Sorption und einer Reihe von Eigenschaften der angewendeten Säuren [innere Reibung, Kompressibilität, Beeinflussung der Löslichkeit, der Gelbildung und Quellung und physiologische Vorgänge]²⁾ Beziehungen bestehen müssen. Auf Grund der Erkenntnis, daß sich die Aufnahme von farblosen Säuren der verschiedensten Art und auch von Farbstoffen durch Wolle [und

zum Teil auch bei Seide]³⁾ aus zwei Vorgängen, aus: „Lösung“ und „Adsorption“ zusammensetzt und daß die x -Werte der Boedecker'schen

Verteilungsformel $\frac{\sqrt{x} C_1}{C_2} = K$ in bestimmter Weise von der Stärke der angewendeten Säuren abhängig sind, konnte dann später⁴⁾ eine Adsorptionsreihe der Säuren aufgestellt werden, bei welcher das Bestehen der oben genannten Beziehungen noch deutlicher zutage trat. Es wurde nämlich gefunden, daß diese Adsorptionsreihe, bei welcher die Säuren nicht nach der Größe ihrer Aufnahme durch die Faser, sondern nach der Größe des x der Verteilungsformel angeordnet sind, der Stärke dieser Säuren vollkommen parallel läuft.

Da der Vorgang, welchen man heute noch Adsorption nennt, nur daran erkannt werden kann, daß bei demselben das x der Verteilungsformel größer als 1 ist, so muß auch die Aufnahme von Säuren durch Wolle zu den Adsorptionsvorgängen gerechnet werden. Daher

¹⁾ Wiener Monatshefte f. Chemie: Studien über Adsorption an Lösungen“ III. Abh. (1912), 969; Koll.-Zeitschr. **10**, 31 (1912); **14**, 29 (1914), und Zeitschr. f. physik. Chem. 1913, 269.

²⁾ Siehe auch Monatsh. f. Chem. 1913, 748/49.

³⁾ ibid. II. Abh. 1911, 857.

⁴⁾ ibid. IV. Abh. 1913, 737.

war durch die konstatierte Beziehung zwischen der Stärke der Säuren und ihren x -Werten in bezug auf Wolle der Beweis erbracht, daß Adsorptionen überhaupt durch chemische Affinitäten bedingt werden. Dieser Schluß hat soweit allgemeine Gültigkeit, insoweit nicht etwa gefunden werden sollte, daß die Sorption von Säuren durch Wolle kein Sorptions- (bzw. Adsorptions-)vorgang ist⁵⁾.

Lundelius sagt weiteres auf S. 150: „Untersuchungen über die Abhängigkeit der Adsorption von der Natur des festen Stoffes haben gezeigt, daß sie nur gering ist. Stoffe wie: Kohle, Wolle, Seide, Baumwolle zeigen wohl eine absolut gerechnet sehr verschiedene Adsorption, während die relative Menge immer gleich ist!“

Die Unrichtigkeit dieser Regel ist Färbereichemikern schon lange bekannt. Sie gilt aber auch nicht für die Aufnahme von farblosen Säuren durch Wolle und Kohle, worauf ich schon in meiner ersten Abhandlung der „Studien über Adsorption in Lösungen“⁶⁾ in Gemeinschaft mit A. Pollak hingewiesen hatte.

Auf S. 149 spricht ferner Lundelius die Vermutung aus, daß die adsorbierten Mengen eines Stoffes von der Temperatur nur wenig abhängig sein dürften!

⁵⁾ Siehe diesbezüglich auch Koll.-Zeitschr. 14, 72/73 (1914).

⁶⁾ loc. cit. 1911, 478/79.

Auch diese Annahme ist insofern nicht ganz richtig, weil sie in manchen Fällen nicht zu trifft. Es zeigt sich dies namentlich in dem Verhalten von Farbstoffen gegen Wolle und Seide⁷⁾, wobei die Regel gilt, daß bei niedriger Temperatur die Affinität für Seide größer als für Wolle ist, während bei höherer Temperatur der Farbstoff hauptsächlich von der Wollfaser aufgenommen wird. Aber auch bei Kohle zeigt sich in ihrer mannigfaltigen Anwendung zum Entfärben von Lösungen eine deutliche Abhängigkeit der Sorption von der Temperatur.

Endlich sei noch konstatiert, daß Sorption und Löslichkeit sicher nicht immer „im umgekehrten Verhältnis zueinander stehen“ (Lundelius S. 147). Denn meine Färberversuche mit den Azofarbstoffen aus β -Naphthol und den α -Naphthylaminsulfosäuren⁸⁾ hatten ergeben, daß die aus 1,4 und 1,5 Naphthylaminsulfosäuren erzeugten Farbstoffe, welche sowohl im Wasser wie auch in verdünnter Essigsäure leichter löslich als ihre Isomeren sind, von Wolle (aus essigsaurem Bad) in viel größeren Mengen als diese aufgenommen werden.

Prag (Böhmen).

Deutsche technische Hochschule.

⁷⁾ loc. cit. 1911, 479.

⁸⁾ G. Georgievics u. L. Springer, Monatsh. f. Chem. 1900, 626.

Kolloidchemische Studien über die Keimwirkung.

Vorläufige Mitteilung.

Von F. Sekera (Wien).

(Eingegangen am 1. Februar 1921.)

Die Auslösung übersättigter Lösungen, unterkühlter Schmelzen und dergleichen durch Keimwirkung wurde vielfach in den Rahmen katalytischer Betrachtungen einbezogen. Erst in letzter Zeit, da man einen, wenn auch vorderhand nur oberflächlichen Einblick in den Mechanismus der heterogenen Katalyse gewinnen konnte, zeigten sich in vieler Hinsicht Verschiedenheiten zwischen den beiden Klassen von Erscheinungen, so daß schließlich das Problem der Keimwirkung als „terra incognita“ vom Gesichtsfeld der katalytischen Forschung abgetrennt wurde. Die Frage, ob es sich hier um katalytische Erscheinungen handelt oder nicht, muß wohl so lange offen bleiben, so lange der Mechanismus der Keimwirkung un- aufgeklärt ist.

Es schien nun ein aussichtsreiches Beginnen dem Problem der Keimwirkung vom Standpunkt der Kolloidchemie näher zu treten, um so mehr, als sich damit gleichzeitig die Gelegenheit ergab, in die Natur des Grenzgebietes kolloider und molekularer Dimensionen tiefer einzudringen¹⁾.

I. Uebersättigte Lösungen. Zu wiederholten Malen²⁾ wurde der Zustand der Ueber-

¹⁾ Die folgenden Darlegungen sind das Teilergebnis einer noch im Gange befindlichen Arbeit über „Die Morphologie der Niederschlagsformen“. Die experimentellen Daten werden im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht werden; hier beschränke ich mich darauf, meine Anschauungen über die Keimwirkung zur Diskussion zu stellen.

²⁾ Siehe insbesondere die zahlreichen Arbeiten P. v. Weimarn's in dieser Zeitschrift.

sättigung einer Lösung als der Uebergang vom molekular- zum kolloiddispersen System gekennzeichnet. Schon in konzentrierten Lösungen beginnen die Lösungsmoleküle zu Komplexen zusammenzutreten, die an Größe um so mehr zunehmen, je höher die Lösungskonzentrationen sind. Nach den Anschauungen, zu denen uns die Laue'schen Photogramme geführt haben, dürften auch schon diese embryonalen Formen einer stofflichen Aggregation an gewisse Gesetzmäßigkeiten gebunden sein. Das Raumgitter, das im festen Körper zu vollkommener Starrheit entwickelt ist, wird man sich auch bei den Molekülkomplexen einer konzentrierten Lösung vorstellen können, nur mit dem Unterschied, daß die Orientierung noch nicht vollkommen ist, und auch die Starrheit noch nicht jenen Grad erreicht hat, wie sie sich im Raumgitter des festen Teilchens erkennen läßt. Der Austausch der Lösungsmoleküle an der enorm entwickelten spezifischen Oberfläche dieser Molekülkomplexe, sowie das auf dieselbe Oberfläche einwirkende Bombardement der Lösungsmoleküle lassen diese Vorstellungen berechtigt erscheinen. Je größer die Molekülkomplexe werden (d. h. je konzentrierter die Lösung ist), um so widerstandsfähiger wird ihre Oberfläche den Einwirkungen von außen, um so ungestörter und starrer wird das Raumgitter, bis endlich, sobald kolloide Dimensionen erreicht sind, die Raumgitterstruktur experimentell erkennbar wird. An der Hand dieser Vorstellungen dürfte die Kontinuität zwischen Molekül und Kolloid am klarsten sein.

Die eben betrachtete Teilchenvergrößerung erleidet nun, wie es nach den bisher üblichen Anschauungen über die Löslichkeit der Stoffe den Anschein hatte, irgendeine unvermittelte Störung. Sobald der „Löslichkeitsgrad“ des vorliegenden Stoffes erreicht ist, führt jede weitere Konzentrationserhöhung zur Bildung einer zweiten Phase, die wohl auch den Weg der Dispersitätsverminderung einschlägt, aber in ganz anderer Weise, als er bis zum Löslichkeitspunkt geführt hat. Inwieweit und warum dieser Knick in der Dispersitätsverminderung eintritt, soll später erörtert werden. Hier interessieren wir uns besonders dafür, daß es unter Wahrung besonderer Vorsichtsmaßregeln gelingt über diesen kritischen Punkt hinwegzukommen und die Verringerung des Dispersitätsgrades weiterzutreiben, ohne die Bildung einer zweiten Phase zu beobachten. Man erreicht dann den Zustand der „Uebersättigung“ und lernt diesen Zustand als einen instabilen Zustand kennen. Tatsächlich genügen auch die

bescheidensten Unregelmäßigkeiten an den Gefäßwänden, Staubeilchen usw., um das Zustandekommen einer Uebersättigung zu verhindern. Besonderes Interesse aber fand das Phänomen der Auslösung einer Uebersättigung durch die Berührung mit einem festen Keim des gelösten Stoffes. Unwägbar³⁾ Mengen desselben genügen, um eine Uebersättigung aufzuheben und eine dem Löslichkeitsgrad entsprechende Trennung in gesättigte Lösung und Bodenkörper herbeizuführen. Für das Verständnis dieser Erscheinung fehlte bisher jede Grundlage, um so mehr als sich die Vorgänge einer quantitativen Untersuchung kaum zugänglich erwiesen. Der diskrete Zusammenhang zwischen Keim und dem durch ihn ausgelösten Vorgang brachte es mit sich, eine katalytische Erscheinung zu vermuten. Erst glaubte man, die Uebersättigung, da sie sich als eine verzögerte Bildung der heterogenen Phase zeigt, auf einen Widerstand zurückführen zu können, der sich den kristallbauenden Kräften entgegenstellt. Dieser an und für sich recht subjektive Erklärungsversuch versagt aber vollkommen bei den übersättigten Lösungen von Gasen, bei denen an einen derartigen Widerstand nicht gedacht werden kann.

Welchen Weg hat nun ein kolloidchemischer Erklärungsversuch zu gehen? — Zwei Fälle sind zu berücksichtigen: Die Aufhebung einer Uebersättigung durch einen künstlichen Keim und die langsame, von selbst verlaufende Entmischung, die den übersättigten Lösungen die Eigenschaft der Unbeständigkeit aufprägt. Schon eingangs wurde eine übersättigte Lösung als ein sehr hochdisperses System charakterisiert, dessen disperse Phase aus den Molekülkomplexen des gelösten Stoffes besteht. In diese Lösung wird nun ein Kristall des festen Stoffes eingetragen; es besteht dann neben einer äußerst hochdispersen Phase eine grobdisperse desselben Stoffes. Ein solcher Unterschied des Dispersitätsgrades bedingt naturgemäß entsprechende Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der beiden Phasen. Beim Studium der übersättigten Lösungen war es wohl das naheliegendste, die Dispersitätsfunktion der Löslichkeit zu berücksichtigen. Bekanntlich ist der Löslichkeitsdruck über einer wenig gekrümmten Oberfläche geringer als über einer stark gekrümmten; m. a. W. kleine Teilchen sind löslicher als große. Diese Abhängigkeit der Löslichkeit vom Dispersitätsgrad ist im Gebiete grober Dispersität kaum merkbar, wird bei fortschreitend

³⁾ Siehe Nachtrag.

abnehmender kolloider Teilchengröße immer deutlicher, um im Grenzgebiet kolloider und molekularer Dimensionen eine Hauptrolle bei allen Vorgängen, die sich in diesem Dimensionsbereich abspielen, zu übernehmen. In der beigefügten Skizze ist diese Funktion schematisch dargestellt. Die Löslichkeitskurve steigt im Bereiche grober Dispersität nur allmählich an und wird im Gebiete der kolloiden Dimensionen zunehmend steiler, um schließlich asymptotisch zu enden. Uebertragen wir nun dieses Bild auf unsere übersättigte Lösung. Das Verhältnis der Molekülkomplexe zum eingetragenen Keim sei durch die Punkte A und B der Kurve festgelegt, wobei die Ordinaten dieser Punkte die Menge von Lösungsmolekülen vorstellen, mit denen der Keim einerseits und die Molekülkomplexe andererseits im Gleichgewicht stehen.

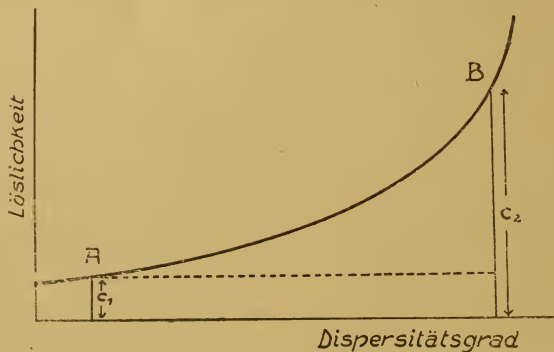


Fig. 1

Es ergibt sich nun als selbstverständlich, daß zwischen den beiden Phasen mit verschiedener Löslichkeit, da sie sich im selben Lösungsmittel befinden, ein Ausgleich erfolgen wird. So lange Teilchen vorhanden sind, die mit mehr Lösungsmolekülen im Gleichgewicht stehen als der Keim, wird letzterer dieses Plus an Molekülen in sein Raumgitter aufnehmen und damit so lange wachsen, bis die kleinen Teilchen (die Molekülkomplexe) aufgelöst sind. Die Uebersättigung ist aufgehoben, sobald von den Molekülen, die früher mit den Molekülkomplexen im Gleichgewicht gestanden hatten, nur so viele übrig sind, als der Löslichkeit des Keimes entspricht⁴⁾.

⁴⁾ Im Prinzip ist diese Anschauung durchaus nicht neu. Der Vorgang des Wachsens größerer Teilchen auf Kosten der kleineren ist als Ostwald'scher Reifungsprozeß vielfach beschrieben worden (z. B. Lüppe-Cramer u. R. E. Liesegang, P. P. v. Weimarn usw.). Die vorliegende Arbeit gelangte bloß zu dem Befund, daß dasselbe Gesetz auch für Molekülkomplexe Geltung hat.

Vielfach ist nun eine beabsichtigte Ueberhebung einer Uebersättigung durch einen künstlichen Keim gar nicht nötig. Es genügen ja die bescheidensten Konzentrationsunterschiede innerhalb des Lösungsvolumens, um einen, wenn auch sehr geringen Unterschied des Assoziationsgrades hervorzurufen. Da ist die Begrenzung des Lösungsvolumens, insbesondere der Meniskusrand und unvermeidliche Unebenheiten der Gefäßwände der Sitz von Oberflächenspannungen, die durch Adsorption lokale Konzentrationsverschiebungen zur Folge haben. Es bestehen dann größere Molekülkomplexe neben kleineren, von denen die größeren die Rolle des künstlichen Keimes von vornhin tragen. Der langsame Verlauf eines solchen Auslösungsvorganges ist nun durchaus begreiflich, wenn man bedenkt, daß der Löslichkeitsunterschied zwischen den verschiedenen großen Molekülkomplexen ein sehr geringer ist und es sehr lange Zeit braucht, bis der Molekülaustausch den Löslichkeitsausgleich besorgt hat. Es liegt in dieser Anschauung ein scheinbarer Widerspruch: beim Löslichkeitsausgleich zwischen zwei verschieden großen Molekülkomplexen beteiligen sich ungleich mehr Lösungsmoleküle als im Falle eines grobdispersen Keimes; es müßte sich also der Löslichkeitsausgleich schneller vollziehen als im letzteren Falle. Dieser Widerspruch fällt aber sofort weg, wenn man sich nur vergegenwärtigt, daß im Verlaufe des Auslösungsvorganges der größere Molekülkomplex in der Dispersitätsgradserie fortlaufend dem grobdispersen Ende entgegenstrebt und auf diesem ganzen Weg als Keim wirkt. Einem künstlichen, von Haus aus grobdispersen Keim bleibt dagegen dieser Weg erspart.

Schon aus diesen Ueberlegungen geht hervor, daß sich das gesamte Problem der Keimwirkung einzig mit zwei Lösungsgleichgewichten zu befassen hat, die durch das Schema

$$\begin{array}{l} \text{Keim} \rightleftharpoons C_1 \text{ Lösungsmoleküle} \\ \text{Molekülkomplex} \rightleftharpoons C_2 \text{ " } \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Keim} \rightleftharpoons C_1 \text{ Lösungsmoleküle} \\ \text{Molekülkomplex} \rightleftharpoons C_2 \text{ " } \end{array}} \right\} C_2 > C_1$$

dargestellt sind. So lange $C_2 > C_1$ ist, werden die Molekülkomplexe der übersättigten Lösung abgebaut, während das Plus an Lösungsmolekülen ($C_2 - C_1$) vom Keim aufgenommen wird.

Welche Bedeutung hat nun der „Uebersättigungsgrad“? Jedenfalls handelt es sich um einen relativen Begriff. Aus dem vorhergehenden ist der Uebersättigungsgrad einer vorliegenden Lösung einem grobdispersen Keim gegenüber größer als einem hochdispersen Keim gegenüber, da bei gleichem C_2

das C_1 im letzteren Fall größer ist. Jeder Angabe des Uebersättigungsgrades sollte also die Angabe des Dispersitätsgrades des Keimes beigeschlossen sein. Im allgemeinen verzichtet man wohl auf diese notwendige Ergänzung deshalb, weil die Uebersättigung in bezug auf die grobdisperse Phase gemeint wird.

Weitergehend kommen wir zu der grundsätzlichen Erkenntnis, daß wir eine übersättigte Lösung als eine gesättigte Lösung anzusehen haben, deren „feste Phase“ die Molekülkomplexe sind, und die eben mit einer viel größeren Menge von Lösungsmolekülen im Gleichgewicht stehen, als eine grobdisperse Phase es tut. Wenn wir also eine übersättigte Lösung als ein instabiles System ansehen, so ist dies unrichtig. Könnte man die unvermeidlichen Ursachen einer lokalen Konzentrationsverschiedenheit innerhalb des Lösungsvolumens ausschalten, so hätte man eine ebenso stabile Lösung vor sich, wie es jede gesättigte Lösung ist. Zur übersättigten Lösung wird eine solche hochkonzentrierte Lösung erst durch die Existenz grober disperser und daher weniger löslicher Teilchen.

Was nun die Versuche betrifft, die zu den hier entwickelten Anschauungen geführt haben und die ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, so zeigte sich mit vollster Klarheit die Bedeutung der Löslichkeit des gelösten Stoffes, wie sie in der Theorie zum Ausdruck kommt. Bei leicht löslichen Stoffen ist die Keimwirkung spontan, da sich eine große Menge von Lösungsmolekülen am Löslichkeitsausgleich zwischen Keim und den Molekülkomplexen beteiligt. Bei schwer löslichen Stoffen dagegen ist die Keimwirkung sehr träge, so daß man Zeit genug hat, um den Vorgang zeitlich zu verfolgen. Mit Hilfe einer geeigneten Apparatur ist es auch gelungen, die Bildung von Niederschlägen und die damit verquickten Fragen der Keimwirkung zu studieren.

Von den Uebersättigungserscheinungen, die dem Experimentator ja auf Schritt und Tritt begegnen, sei noch der sogenannte „Siedeverzug“ erwähnt, dessen unangenehme Folgen schon oft zum Nachdenken über die Ursachen angeregt haben mag, ohne daß eine Erklärung gefunden werden konnte. Auf empirischem Wege hat man den Siedeverzug dadurch umgehen können, indem man entweder andauernd Luftblasen in die erhitzte Flüssigkeit eintreten läßt, oder mit Hilfe eines in das Gefäß eingeschmolzenen Platindrahts eine lokal konzentrierte Wärmezufuhr erreicht. Die Wirkungsweise dieser beiden Kunstgriffe wird nun sofort

verständlich, wenn man sich vorstellt, daß das beim Verdampfen der Flüssigkeit gebildete Gas primär in derselben gelöst wird und auch da Uebersättigungen im üblichen Sinne auftreten können. Diese Uebersättigungen werden dann durch die als Keime wirksamen eingeleiteten Gasblasen bzw. durch den infolge der großen Ueberhitzung mit der Dampfhülle umkleideten Platindraht aufgehoben.

II. Unterkühlte Schmelzen. Dieselben Gesichtspunkte, die für die Erklärung der Auslösung übersättigter Lösungen maßgebend waren, gelten auch für unterkühlte Schmelzen. Da wie dort handelt es sich um hochdisperse Systeme mit Molekülkomplexen als disperse Phase. Die Rolle, die vorhin die Löslichkeit gespielt hat, wird im jetzigen Falle von der Schmelzbarkeit übernommen. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Dispersitätsgrad ergibt eine der Löslichkeitsfunktion vollkommen analoge Kurve, so daß es kaum schwer fallen wird, sich den Vorgang vorzustellen, der sich zwischen Keim und den Molekülkomplexen einer unterkühlten Schmelze abspielt.

III. Die Frage der Katalyse. Auf Grund der angestellten Ueberlegungen über den Mechanismus der Keimwirkung kann nun die Frage beantwortet werden, die anfangs offen bleiben mußte: Handelt es sich um katalytische Vorgänge oder nicht? Nach dem, was wir gegenwärtig von der Katalyse wissen, ist sie vor allem dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator wohl eine bestehende Reaktion zeitlich zu beeinflussen vermag, aber niemals imstande ist, eine Reaktion hervorzurufen. Weiter betätigt sich ein Katalysator energetisch an der Reaktion, indem er entweder ein Zwischenprodukt aufbaut, das durch seinen Zerfall schneller zum Endprodukt führt als die nicht katalysierte Reaktion (homogene Katalyse) oder unter Zuhilfenahme der Oberflächenenergien auf ähnliche Weise wirkt, wie es bei der heterogenen Katalyse der Fall ist.

Alle diese Kennzeichen fehlen der Keimwirkung. Wir sind zu der Erkenntnis gelangt, daß übersättigte Lösungen nichts anderes sind als gesättigte Lösungen, deren „Bodenkörper“ die Molekülkomplexe sind und die sicher keine Tendenz zeigen würden, ihren Zustand zu verändern, wenn nicht unvermeidliche Keimwirkungen größerer Molekülkomplexe mitspielen würden. Es ist also gar kein Vorgang da, der katalysiert werden könnte. Der Keim wirkt weiter nicht energetisch, wie die vorhin be-

zeichneten Fälle, sondern schafft durch seine Anwesenheit sozusagen ein Reservoir für jenes Plus an Lösungsmolekülen, mit denen er infolge seiner geringeren Löslichkeit nicht im Gleichgewicht zu stehen vermag. Es handelt sich einzig um das Zustreben auf ein Lösungsgleichgewicht mit einer hinzugekommenen Phase. — Dies sind die Hauptgründe, die maßgebend erscheinen, der Keimwirkung den vermeintlichen Katalysencharakter abzusprechen.

Wien, im Dezember 1920.

Technische Hochschule.

Nachtrag.

Durch eine briefliche Aussprache mit Herrn Prof. Wo. Ostwald wurde ich angeregt, auf folgendes näher einzugehen. Wilhelm Ostwald⁵⁾ konnte experimentell den Beweis führen, daß zur Aufhebung einer Uebersättigung, wenn auch sehr geringe, so doch gewisse Mengen Keimsubstanz nötig sind. Ich versuchte naturgemäß im Rahmen meiner Arbeiten dieses Ergebnis zu reproduzieren und kam zu dem Resultat, daß diese Bedingung eines Keimminimums wohl bei Lösungen leicht löslicher Stoffe und auch dann nur im „stark übersättigten“ Zustand experimentell festgestellt werden kann, nicht aber bei übersättigten Lösungen schwer löslicher Stoffe oder in allen Fällen bei geringem Uebersättigungsgrad. Wenn es mir auch nicht gelungen ist, diesem Umstand quantitativ näher zu kommen, so möchte ich folgende Deutung in Betracht ziehen. Die Löslichkeit eines Stoffes ist nicht

nur vom Dispersitätsgrad allein abhängig, sondern auch von der Form des Keimteilhens. Es kommt sehr viel darauf an, ob ein unbeschädigter Kristall oder Bruchstücke eines Kristalles als Keime wirken. Unter der Voraussetzung, daß in beiden Fällen gleiche Gewichtsmengen Keimsubstanz zur Anwendung gelangen, ist die Löslichkeit der Kristallbruchstücke wesentlich größer als die des unbeschädigten Kristalles, da die ersteren vor allem mehr und auch schärfere Kanten besitzen. Und die Kanten sind doch der Sitz der höheren Löslichkeit. Wi. Ostwald hat nun zur Feststellung des Keimminimums offensichtlich Mahlprodukte, also Kristalltrümmer verwendet. Da kann es nun eintreten, daß beim Eintragen eines solchen Bruchstückes in eine stark übersättigte Lösung diese gegenüber dem Keim gar nicht übersättigt ist. Es steht vielmehr der Keim infolge seiner großen Löslichkeit mit mehr Lösungsmolekülen im Gleichgewicht als die Molekülkomplexe. Das Verhältnis zwischen Keim und Molekülkomplexen ist dann gerade umgekehrt als es in der Regel der Fall ist. Die Folge: die Molekülkomplexe zehren den Keim auf und die hohe Lösungskonzentration bleibt bestehen. — In „weniger übersättigten“ Lösungen wird man dieses abnormale Verhältnis zwischen Keim und Molekülkomplexen nicht beobachten können, weil die Molekülkomplexe immer kleiner sein werden als ein wägbarer Keim. In übersättigten Lösungen schwer löslicher Stoffe ist die Diffusionsbewegung so träge, daß derartige Versuche unmöglich sind.

Wien, im Januar 1921.

Technische Hochschule.

Ueber die Lichtempfindlichkeit des Arsentrisulfidsols.

Von H. Freundlich und A. Nathansohn.

(Eingegangen am 9. März 1921.)

Dem einen von uns (N.) schien es im Hinblick auf biologische Fragen wichtig zu sein, photochemische Vorgänge in kolloiden Gebilden zu untersuchen. Wir gingen deshalb von der Beobachtung des anderen (Fr.) aus, daß das As_2S_3 -Sol offenbar stark lichtempfindlich ist; ihm war es schon vor Jahren aufgefallen, daß sich vielfach ein As_2S_3 -Sol, das sich im Dunkeln lange klar gehalten hatte, am Tageslicht trübte¹⁾. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen derart angestellt, daß das Sol in Reagenz-

gläsern durch eine 3000-HK-Nitralampe, in 30 cm Abstand, unter Dazwischenschaltung eines Wassertroges beleuchtet wurde. Schon nach etwa zehn Minuten zeigte sich eine Trübung des vorher im durchfallenden Lichte ganz klaren Sols, und bei längerem, stundenlangem Beleuchten schied sich aus dem Sol Schwefel als feines, weißes Pulver ab.

Die zu den Versuchen benutzten Sole wurden folgendermaßen bereitet: 40 — 100 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Arsentrioxyd werden auf 200 ccm verdünnt und mit 100 ccm einer H_2S -Lösung, die 1 ccm gesättigten Schwefel-

¹⁾ Siehe auch H. Freundlich u. H. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. 80, 568 (1912).

wasserstoffwassers enthält, versetzt, worauf eine sehr lichte gelbe Färbung eintritt. Dann wird mit einer zehnmal so starken H_2S -Lösung auf ein Liter aufgefüllt, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, und dieser dann durch Wasserstoff vertrieben. Derartig hergestellte Sole ließen im Spaltultramikroskop keine Ultramikronen erkennen, sondern nur einen äußerst schwachen Lichtweg. Das Eigentümliche dieses Herstellungsverfahrens beruht wohl darauf, daß man das plötzliche Zusammentreffen höherer Konzentrationen von As_2O_3 und H_2S vermeidet und die Sättigung mit H_2S -Sol erst vornimmt, wenn eine große Menge von As_2S_3 -Keimen vorhanden ist.

Die Schwefelausscheidung im Lichte ist wohl folgendermaßen zu erklären: Im As_2S_3 -Sol findet in gewissem Betrage eine Hydrolyse in As_2O_3 und H_2S statt²⁾. Unter dem Einfluß des Lichtes wird H_2S zu S oxydiert, wobei die As_2S_3 -Mizellen diese Lichtreaktion begünstigen.

Damit steht im Einklang, daß das As_2S_3 -Sol auch auf andere Stoffe als starker Lichtsensibilisator wirkt. Besonders deutlich ist die unter Verfärbung erfolgende Oxydation von Farbstoffen, wie Eosin und Malachitgrün. Versetzt man z. B. ein stark verdünntes Sol (man verdünnt das verdünnteste der oben genannten Sole auf das vierfache; konzentriertere Sole werden unter den zu beschreibenden Bedingungen koaguliert) mit Malachitgrün in der Konzentration $1/100000$ ($= 0,022$ Millimol i. L.), so erhält man ein klares, grasgrünes Sol, das sich im Dunkeln unbegrenzt hält; im Lichte der Nitalampe ist die Lösung schon nach einer Minute merklich verfärbt, nach drei bis fünf Minuten hat sie einen gelblich-grünen, fahlen Farbton angenommen, der sich auch bei fortgesetzter Beleuchtung nicht weiter verändert. Am hellen diffusen Tageslicht findet der gleiche Vorgang, nur etwas langsamer, statt, so daß der endgültige Farbton je nach der Lichtintensität, nach 20—30 Minuten erreicht ist. Wir haben es hier mit der an sich ja bekannten Erscheinung der photochemischen Sensibilisation eines Oxydationsvorganges zu tun, dessen nähere Untersuchung immerhin wertvoll sein kann, weil es sich hier um einen kolloiden Sensibilisator handelt. Die echt gelösten Bestandteile des Sols sind an der Erscheinung unbeteiligt: As_2O_3 ist in jeder Konzentration im Licht und im Dunkeln ohne Wirkung auf Malachitgrün; H_2S

reduziert bei genügender Konzentration den Farbstoff ohne Vergilben zur farblosen Leukobase, ohne daß das Licht einen wahrnehmbaren Einfluß auf den Vorgang hätte. Die eingehendere Untersuchung der beschriebenen Lichtwirkung soll fortgesetzt werden.

Dies ist nicht die einzige vom Lichte beeinflusste Erscheinung, mit der man beim As_2S_3 -Sol zu rechnen hat. Es zeigt sich, daß das Licht auch die Flockung durch Elektrolyte sensibilisiert, sie findet bei geringeren Elektrolytkonzentrationen statt, als im Dunkeln. Setzt man z. B. dem Sulfidol HCl hinzu, so daß eine Konzentration von 10—20 Millimol i. L. entsteht, während der Koagulationswert im Dunkeln für eine Zeit von zwei bis fünf Stunden bei 30 Millimol liegt, so findet im Licht ein ganz allmähliches Ausflocken statt: in dem im Ganzen noch fast klaren Sol treten zuerst kleinere, dann immer größer werdende Flocken auf, bis, je nach der Konzentration des H^+ -Ions, das Sol nach zweieinhalb bis sechs Stunden völlig geflockt ist. Unter zehn Millimol erfolgt kein vollständiges Ausflocken mehr. Das bedeutet also ein wesentliches Herabdrücken des für eine solche Zeit geltenden Koagulationswertes von etwa 33 Millimol auf etwa 10 Millimol. Ganz entsprechend wird die Flockungsgrenze für Aluminiumnitrat von 0,035 Millimol auf 0,022 herabgesetzt.

Sehr lehrreich sind Versuche mit As_2S_3 -Solen bei Zusatz positiver Farbstoffe, wie Malachitgrün und Nachtblau. Verdünnt man das As_2S_3 -Sol in der oben angegebenen Weise und setzt steigende Mengen von Farbstofflösung zu, so beobachtet man im Dunkeln eine ziemlich enge Flockungszone. Sole mit 0,0012 Proz. ($= 0,02$ Millimol i. L.) Nachtblau sind noch stabil, solche mit 0,0014 Proz. bis 0,002 Proz. (0,024—0,035 Millimol i. L.) werden geflockt, von 0,003 Proz. (0,052 Millimol i. L.) aufwärts sind sie wieder stabil. Bei Malachitgrün ist die Flockungszone etwa die gleiche; Koagulation trat nur bei Konzentrationen von 0,0015 Proz. (0,033 Millimol i. L.) bis 0,002 Proz. (0,044 Millimol i. L.) ein. Für die Belichtungsversuche kann man die verdünnten Farblösungen nicht verwenden, weil sie zu rasch völlig ausgebleicht werden. Bei den konzentrierteren, oberhalb der Flockungszone liegenden, läßt sich aber auch hier eine starke Erhöhung der Empfindlichkeit nachweisen: bei Nachtblau wurde die obere Flockungsgrenze auf 0,004—0,005 Proz. (0,070—0,087 Millimol i. L.) verschoben, bei Malachitgrün flockten sogar

²⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 133 (1903).

die Sole mit 0,01 Proz. (0,22 Millimol i. L.) aus. Höhere Farbstoffkonzentrationen haben wir wegen der dunklen Farbe der Lösungen, die sie für Belichtungsversuche ungeeignet machte, nicht angewandt.

Mit niederen Malachitgrünkonzentrationen läßt sich aber ein Versuch anstellen, der auf das Wesen der Erscheinung ein klares Licht wirft. Lösungen von $\frac{1}{100\,000}$ des Farbstoffes im verdünnten Sol sind im Dunkeln völlig beständig. Wird aber das reine As_2S_3 -Sol eine halbe Stunde vorbelichtet, dann mit Malachitgrün in der angegebenen Konzentration versetzt und ins Dunkle gestellt, so erfolgt nach ein bis zwei Stunden völlige Koagulation. Wir sehen daraus, daß die erhöhte Elektrolytempfindlichkeit nicht an die Beleuchtung selbst gebunden ist, sondern an eine stoffliche, durch das Licht hervorgerufene Veränderung, die im Dunkeln nicht rückgängig gemacht wird und demnach fortwirkend sich durch erhöhte Elektrolytempfindlichkeit geltend macht.

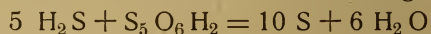
Es drängte sich von selbst die Frage auf, ob auch diese Erscheinung irgendwie mit der oben beschriebenen photochemischen Sensibilisation zusammenhängt, ob vor allem die im Lichte erfolgende Schwefelausscheidung an der Verschiebung der Flockungsgrenze schuld ist. Von der Erwägung ausgehend, daß dieser Schwefel zuerst in kolloider Verteilung auftreten muß, untersuchten wir den Einfluß, den Schwefelsol auf das Arsentrisulfidsol ausübt.

Das Schwefelsol wurde nach der Vorschrift von Sv. Odén³⁾ hergestellt: Man ließ H_2S auf eine gesättigte Lösung von SO_2 einwirken, koagulierte den Schwefel mit NaCl , zentrifugierte ihn ab und peptisierte ihn in reinem Wasser. Man erhält auf diese Weise ein gelblich-weißes Sol, das auf das Hundertfache verdünnt etwa 450 mg Schwefel und 1–1,2 Millimol Kochsalz enthält und bei gelungener Darstellung auch amikronisch ist.

Versetzt man 5 ccm des Arsentrisulfidsols mit 0,2–1 ccm des verdünnten Schwefelsols, so kann man beobachten, daß sich dieses Gemisch aus zwei klaren Solen je nach der Menge des zugesetzten Schwefelsols verschieden rasch trübt. Bei 1 ccm dieses Zusatzes war die Trübung schon nach zehn Minuten deutlich, nach etwa zwei Stunden war das Solgemisch weiß geworden, und am nächsten Tage ließ sich ein feiner Absatz von Schwefel erkennen. Bei

geringeren Schwefelzusätzen trat der Beginn der Erscheinung etwas unregelmäßiger ein und konnte durch Zusatz von Kationen in Konzentrationen unterhalb der Flockungsgrenze wesentlich beschleunigt werden. Ultramikroskopisch konnte man in dem Augenblicke, in dem die Trübung des Sols bemerklich war, das Auftreten zahlreicher großer Submikronen beobachten. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die Teilchen beider Sole negativ geladen waren; die des As_2S_3 -Sols wanderten in einem Katartheseapparat nach E. F. Burton⁴⁾ in 30 Minuten 14 mm vom negativen Pol fort, die des Schwefelsols 11–13 mm, auch im Gemisch waren die Teilchen negativ und wanderten unter den gleichen Bedingungen zunächst anscheinend etwas rascher, nämlich 15–17 mm.

Diese Erscheinung erschien zunächst rätselhaft, bis eine gleichzeitig unter Leitung von H. Freundlich durch P. Scholz im Kaiser-Wilhelm-Institut ausgeführte Untersuchung der Odén'schen Sole Licht brachte. Sie ergab, daß diese Sole ihre Beständigkeit sehr wesentlich einem kleinen Gehalt an Pentathionsäure verdanken; diese ist an den Mizellen adsorbiert, und bedingt die Beständigkeit wohl weniger infolge einer Aufladung, als daß ihre Gegenwart für den Wassergehalt der Mizellen maßgebend ist, der für die Beständigkeit der Sole besonders wichtig zu sein scheint. Nun ist die Pentathionsäure sehr beständig gegenüber Säuren, unbeständig aber gegen Schwefelwasserstoff, mit dem sie sich rasch nach der Gleichung



umsetzt. Infolgedessen sind die Odén'schen Sole sehr empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, während sie gegen H^+ -Ionen weitgehend unempfindlich sind. Geringe Mengen H_2S , z. B. eine Konzentration, die $\frac{1}{500}$ der Sättigungskonzentration entspricht, führen in etwa einer halben Stunde zur Trübung des Sols und weiterhin zum allmählichen Absetzen des Schwefels. Nun ist, wie gesagt, das As_2S_3 -Sol immer ein wenig hydrolysiert und enthält Spuren von H_2S , die, sobald sie in einer chemischen Reaktion verbraucht werden, sich stets von neuem wieder bilden; so erklärt sich zwanglos die beim Vermischen der beiden Sole auftretende Trübung.

Es ergab sich weiter, daß die Koagulationswerte von Elektrolyten bei Gemischen von As_2S_3 - und S-Solen niedriger liegen, als bei den reinen Solen, es wird also das Mischsol

³⁾ Sv. Odén, *Der kolloide Schwefel* (Upsala 1913), 33 und folgende.

⁴⁾ E. F. Burton, *Phil. Mag.* [6] 11, 440 (1906).

von kleineren Elektrolytkonzentrationen geflockt, obwohl das zum As_2S_3 -Sol zugesetzte Schwefelsol selbst weit unempfindlicher gegen Elektrolyte ist, also höhere Koagulationswerte hat. Dies geht deutlich aus folgenden Tatsachen hervor. So liegen z. B. die Flockungswerte mit Aluminiumnitrat für das S-Sol zwischen 0,039 und 0,045 Millimol i. L., für das As_2S_3 -Sol zwischen 0,032 und 0,039 Millimol i. L., für das As_2S_3 -Sol, dem 0,5 ccm Odén-Sol auf 5 ccm zugesetzt wurden, bei 0,014 – 0,018 Millimol i. L. Die gleiche Erscheinung zeigte sich bei Fällung mit HCl: für das reine As_2S_3 -Sol lag der Fällungswert bei 30 – 35 Millimol i. L., für das Schwefelsol um ein Vielfaches höher, für das Mischsol zwischen 15 und 20 Millimol i. L.

Selbstverständlich wurden bei diesen Versuchen die reinen Sole durch Zusatz von Wasser auf die gleiche Konzentration gebracht, wie sie sie im Mischsol hatten. Ferner ist zu bemerken, daß die Koagulationswerte unmittelbar nach dem Vermengen der Sole bestimmt wurden. Geschieht dies nicht, sondern nach längerem Stehen, wenn das Zusammentreten bereits wesentlich fortgeschritten ist, so liegen die Werte oft ein wenig niedriger als bei den frischgemischten Solen. Dabei ist folgende Erscheinung zu beobachten: Die bei der Koagulation entstehenden Flocken haben die gelbe Farbe des Arsentrisulfids, die darüber stehende Flüssigkeit aber ist milchweiß getrübt, besteht also offenbar aus einem vorzugsweise Schwefel enthaltenden Sol. Es findet demnach hier eine Trennung in zwei Anteile statt, ähnlich wie es beim gegenseitigen Ausflocken entgegengesetzt geladener Sole eintreten kann, zwei Anteile, die sich durch das quantitative Verhältnis der Mizellen verschiedener Art in den komplexen Mizellen unterscheiden.

Tatsächlich wirkt also der Zusatz des Schwefelsols genau wie Belichtung auf das Arsentrisulfid-sol ein, und es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die stoffliche Veränderung in den oben angeführten Lichtversuchen, die die erhöhte Elektrolytempfindlichkeit des Arsentrisulfidsols bedingt, in der Schwefelbildung zu suchen ist. Wodurch diese Wirkung des Schwefelsols im einzelnen bedingt ist, läßt sich noch nicht sicher sagen. Wahrscheinlich ist sie folgendermaßen zu erklären: Die Möglichkeit der Bildung der Pentathionsäure ist so groß, daß sie auch wohl bei der Oxydation des H_2S im Licht entstehen kann; sie wäre dann in dem durch das Licht erzeugten Schwefelsol enthalten. Nun

ist für die Beständigkeit des As_2S_3 -Sols H_2S oder ein Polysulfid als aktiver Elektrolyt wichtig, der für die Aufladung der Mizellen verantwortlich ist. Man muß mit der Möglichkeit rechnen, daß das H_2S des As_2S_3 -Sols mit der Pentathionsäure des Schwefelsols reagiert. Es kann ja sowohl das in der intermizellaren Flüssigkeit vorhandene H_2S in Wechselwirkung treten, als auch das an den As_2S_3 -Mizellen adsorbierte, falls As_2S_3 -Mizellen mit Schwefelmizellen zusammenstoßen. Wird aber in dieser Weise H_2S durch die Reaktion mit der Pentathionsäure entfernt, so wird auch die Beständigkeit des As_2S_3 -Sols abnehmen, sobald der H_2S -Gehalt unterhalb eines bestimmten Wertes gesunken ist. Wie stark die Beständigkeit des Schwefelsols durch die Einwirkung des H_2S abnimmt, wurde schon hervorgehoben.

Zusammenfassung.

1. As_2S_3 -Sol ist photochemisch wirksam. Es sensibilisiert die Oxydation von Farbstoffen wie Eosin und Malachitgrün im Licht.
2. Auf dieser photochemischen Sensibilisierung beruht auch die Bildung von kolloidem Schwefel bei der Belichtung von As_2S_3 -Sol; der hydrolytisch von dem As_2S_3 abgegebene H_2S wird unter der sensibilisierenden Wirkung der As_2S_3 -Mizellen zu Schwefel oxydiert.
3. Gemische von As_2S_3 -Sol und Schwefelsol (nach Odén) sind, obwohl beide negativ geladen, nicht beständig. Waren beide Sole ursprünglich amikronisch, so erkennt man nach ihrem Vermischen unter dem Ultramikroskop bald eine starke Vergrößerung der Mizellen. Das Gemisch beider Sole ist dementsprechend auch empfindlicher gegen Elektrolyte, die Koagulationswerte von HCl und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ betragen etwa die Hälfte und weniger, von den im reinen As_2S_3 -Sol gefundenen und einen noch kleineren Bruchteil der im Schwefelsol gefundenen.
4. Es beruht die Wechselwirkung der beiden Sole wahrscheinlich darauf, daß As_2S_3 -Sol H_2S (oder ein Polysulfid) als aktiven Elektrolyten enthält, das Schwefelsol Pentathionsäure; Pentathionsäure und Schwefelwasserstoff sind nebeneinander nicht beständig und zersetzen sich unter Schwefelbildung. Die Reaktion raubt den Mizellen beider Sole den aktiven Elektrolyten und verringert ihre Beständigkeit.
5. Die unter 3 und 4 beschriebenen Tatsachen haben wahrscheinlich die Erscheinung zur

Folge, daß einmal ein As_2S_3 -Sol beim Belichten gegen Elektrolyte empfindlicher wird, weil in ihm kolloider Schwefel entsteht, und daß ferner ein belichtet gewesenes, kolloiden Schwefel enthaltendes As_2S_3 -Sol nachher noch

im Dunkeln Elektrolyten gegenüber kleinere Koagulationswerte aufweist.

Dahlem.

Kaiser-Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Ueber kolloide Arsenate. II.

Von G. Klemp und J. v. Gyulay (Budapest).

II. Kadmiumarsenat-Gallerten.

(Eingegangen am 6. Februar 1921.)

Fügt man zu einem bestimmten Volum einer Kadmiumsulfat-Lösung bestimmter Konzentration destilliertes Wasser und ein entsprechendes Volum einer mittelst Säure neutralisierten tertiären Natriumarsenat- oder Kaliumdihydroarsenat-Lösung von bestimmter Konzentration, so entsteht eine der Zinkgallerte¹⁾ ähnliche harte und durchsichtige Gallerte, welche nach kurzer Frist Kristalle abscheidet.

1. Literarische Daten.

In der Literatur finden sich einschlägige Angaben zunächst in Gmelin-Kraut-Friedheim's Handbuch der anorganischen Chemie²⁾, woselbst die Darstellung und Zusammensetzung verschiedener Kadmiumarsenate behandelt werden; von durchsichtigen Gelen ist dort wohl keine Rede, jedoch erwähnt, daß durch Na_2HAsO_4 in CdSO_4 -Lösungen ein gelartiger, sich rasch verdichtender Niederschlag entsteht, welcher bei 120°C noch kein Wasser abgibt (Salkowski) und dessen Zusammensetzung nach Demel und Salkowski der Formel: 5CdO , $2\text{As}_2\text{O}_5$, $5\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

	Berechnet	Demel	Salkowski
5CdO	53,79	53,21	53,23
$2\text{As}_2\text{O}_5$	38,65	38,05	38,77
$5\text{H}_2\text{O}$	7,56	7,87	7,88

2. Konzentration der Versuchslösungen.

A) Lösungen bei Darstellung der Gele mittelst neutralisiertem Natriumarsenat.

a) Natriumarsenatlösung. $\left(\frac{388,3}{3} = \right)$

129,4 g kristallisiertes tertiäres Natriumarsenat (Na_3AsO_4 , $10\text{H}_2\text{O}$) in 1 Liter dest. Wasser gelöst. (Normallösung).

b) Essigsäure, Salzsäure oder Arsensäurelösung: Normallösungen.

c) Kadmiumsulfatlösung. $\left(\frac{256,5}{2} = \right)$

128,2 g kristallisiertes Kadmiumsulfat (3CdSO_4 , $8\text{H}_2\text{O}$) mit Wasser zu 1 Liter gelöst (Normallösung).

B. Lösungen bei Darstellung der Gele mittelst Kaliumdihydroarsenat.

a) Kaliumdihydroarsenatlösung. $\left(\frac{180}{3} = \right)$ 60 g kristallisiertes KH_2AsO_4 mit Wasser zu 1 Liter gelöst (0,3 mol. Lösung).

b) Kadmiumsulfatlösung. $\left(\frac{256,5}{3} = \right)$ 85,5 g kristallisiertes 3CdSO_4 , $8\text{H}_2\text{O}$ mit Wasser zu 1 Liter gelöst (0,3 mol. Lösung).

3. Darstellung und Eigenschaften des Gels.

Wenn man eine normale bzw. 0,3 mol. Kadmiumsulfatlösung mit einem ganzen oder halben Volum dest. Wassers verdünnt, zu welchem man rasch eine mit einem ganzen oder halben Volum Säure (Essigsäure, Salzsäure, Arsensäure) neutralisierte tertiäre Natriumarsenatlösung oder 0,3 mol. Kaliumdihydroarsenatlösung zufügt, so entsteht nach einigen Sekunden oder sofort eine dem Zinkgel³⁾ ähnliche, völlig durchsichtige, harte Gallerte, welche jedoch alsbald zu opalisieren beginnt und schließlich infolge Kristallisation gänzlich undurchsichtig wird. Man kann beim Eintreten der Opalisation des Gels zahlreiche kleine Pünktchen beobachten, welche aus mikroskopisch kleinen Kristallen bestehen. Diese Kristalle wachsen bis zu einer bestimmten mikroskopischen Größe an, um sich später zu verdichten und allmählich am Boden des Gefäßes abzusetzen. Man kann das Anwachsen der Kristalle unter dem Mikroskop verfolgen, wenn man das Gel auf einem Objektglas erzeugt. Das Gel erweist sich zunächst als gänzlich durchsichtig, so daß man selbst bei 880facher Vergrößerung keine festen Körper zu unterscheiden vermag; alsbald trübt sich

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 22, 57 (1918).

²⁾ Gmelin-Kraut (1911), 182.

³⁾ loc. cit.

der scharf eingestellte Gesichtskreis, damit anzeigend, daß mit dem beobachteten Objekt eine Veränderung vorgegangen ist. Stellt man nun das Mikroskop wieder scharf ein, dann kann man zahlreiche kleine Pünktchen unterscheiden, die schließlich zu deutlich wahrnehmbaren Kristallen anwachsen. Beistehende Abbildung soll die einzelnen Verwandlungsphasen des



Fig. 1

Kadmiumarsenatgels verdeutlichen. Im Gefäße 1 befindet sich das durchsichtige Kadmiumarsenatgel, im Becherglas 2 zeigt sich das Gel bereits in weißem kristallinischen Zustande, im Gefäß 3 haben sich die Kristalle schon zur Hälfte abgesetzt, während man im Gefäß 4 die schon gänzlich abgeschiedenen Kristalle mit der darüber stehenden klaren Flüssigkeit sieht. Die Kristallformen, wie sie sich bei Anwendung des mit verschiedenen Säuren (Essig-, Salz- und Arsensäure) neutralisierten tertiären Natriumarsenates oder mittelst Kaliumdihydroarsenat bilden, sind nicht in allen Fällen gleich. Ihre mikroskopischen Bilder sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Erklärung zu den Abbildungen.



Abb. 2

I. Abbildung Nr. 2 zeigt bei 320facher Vergrößerung Kristalle, wie sie sich aus jenem Gel abgeschieden haben, welches durch Ver-

mischen von 1 Vol.-Teil mit normaler Essigsäure neutralisiertem (1 Vol. Natriumarsenat, 2 Vol. Essigsäure) Natriumarsenat und 1 Vol.-Teil normal Kadmiumsulfatlösung erhalten wurde. Bei Vereinigung der Lösungen entstand eine halbhart durchsichtige Gallerte, welche nach 10 Minuten noch klar blieb. Zwischen den später abgeschiedenen Kristallen verblieben noch nach 24 Stunden Reste des Gels. Eine harte durchsichtige Gallerte entsteht, wenn man zu ihrer Darstellung 2 Vol. der neutralisierten Arsenatlösung mit 1 Vol.-Teil der Kadmiumsulfatlösung vermischt. Dieses Gel beginnt nach 2 Minuten zu opalisieren (kristallisieren). Die entstehenden Kristalle sind den vorhergehenden ähnlich.



Abb. 3

II. Abbildung Nr. 3 zeigt bei 320facher Vergrößerung Kristalle, welche aus jener Gallerte entstanden, die aus 1 Vol. mit Salzsäure neutralisiertem norm. Natriumarsenat und 1 Vol. norm. Kadmiumsulfat erhalten wurde. Bei Vereinigung der Lösungen bildete sich ein ziemlich hartes, durchsichtiges Gel, welches nach 1 Minute zu opalisieren begann. Eben solche Kristalle entstehen, wenn man zu 2 Vol.-Teilen mit Salzsäure neutralisierter norm. Natriumarsenatlösung, 1 Vol.-Teil norm. Kadmiumsulfatlösung zufügt. Das entstandene Gel blieb ca. 2 Minuten klar.



Abb. 4

III. Abbildung 4. Kristalle bei 320facher Vergrößerung photographiert und aus einem Gel entstanden, welches aus 1 Vol.-Teil einer mit norm. Arsensäure neutralisierten Natriumarsenatlösung und 1 Vol.-Teil norm. Kadmiumsulfatlösung dargestellt wurde. Das erhaltene Gel war halbhart und gänzlich durchsichtig.



Abb. 5

Abbildung 5. Kristalle bei 320facher Vergrößerung gesehen, aus einem Gel auskristallisiert, welches durch Vermengung von 2 Vol.-Teilen einer mit norm. Arsensäure und 1 Vol.-Teil norm. Kadmiumsulfatlösung erhalten wurde. Bei der Vereinigung obiger Lösungen entsteht ein wasserklares Gel, welches härter ist, wie das Vorige.



Abb. 6

IV. Abbildung 6 und 6a zeigt Kristalle bei 650- und 500facher Vergrößerung, wie sie entstanden, wenn ein Gel aus 1 Vol.-Teil 0,3 mol. Kaliumdihydroarsenatlösung mit 1 Vol.-Teil 0,3 mol. Kadmiumsulfatlösung dargestellt wurde. Das entstandene opalisierende Gel erhärtete sofort.

Auf Abbildung 7 sind Kristalle bei 320facher Vergrößerung ersichtlich gemacht, welche sich aus einem Gel abschieden, erzeugt aus 2 Vol.-Teilen 0,3 mol. Kaliumdihydroarsenat-

lösung und 1 Vol.-Teil Kadmiumsulfatlösung. Es entstand ein sofort hartes, opalisierendes Gel.



Abb. 6a



Abb. 7

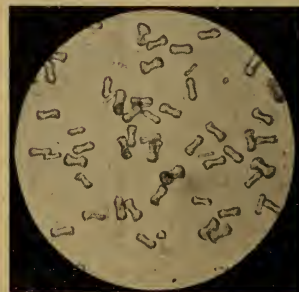


Abb. 8

V. Abbildung 8 zeigt Kristalle bei 200facher Vergrößerung aus einem Gel auskristallisiert, welches durch Vermischen von 1 Vol.-Teil eines mit einigen Tropfen norm. Arsensäure enthaltende 0,3 mol. Kaliumdihydroarsenatlösung und 1 Vol.-Teil 0,3 mol. Kadmiumsulfatlösung dargestellt wurde. Das Gel war hart und wasserklar.

Die Versuche wurden bei 15° C angestellt. Die Form der ausgeschiedenen Kristalle unterschied sich in keiner Weise von jener, welche man am kochenden Wasserbad erhielt.

In bezug auf die Darstellung durchsichtiger Gele konnte folgendes festgestellt werden.

Man erhält durchsichtige Gele in allen Fällen, in welchen man zur Darstellung eine, mit einigen Tropfen Arsensäure (100 ccm 0,3 mol. $K H_2 As O_4$, 8—10 Tropfen norm. Arsensäurelösung) versetzte Kaliumdihydroarsenatlösung (0,3 mol.) oder eine mit Säure (Essigsäure, Salzsäure, Arsensäure) neutralisierte tertiäre Natriumarsenatlösung verwendet. War die Neutralisation nicht ganz genau, dann entstehen opalisierende Gele. Die Neutralisation ist selbst bei Anwendung schwacher Säuren (Essigsäure, Arsensäure) und bei Anwesenheit eines Indikators äußerst schwierig, daher es geboten erschien, die zur Neutralisation erforderliche Säuremenge auf empirischem Wege durch eine Versuchsreihe festzustellen. Zu diesen Versuchen wurden zu je 10 ccm norm. Kadmiumsulfatlösung 10 ccm norm. Natriumarsenatlösung und die in der Tabelle angeführten Mengen norm. Essigsäure (Tabelle I) bzw. norm. Arsensäure (Tabelle II), zugefügt und sowohl die Durchsichtigkeit, wie auch der Beginn der Opalisation beobachtet. Die Versuchstemperatur war 22° C bei den Versuchen der Tabelle I und 11° C bei den Versuchen der Tabelle II.

Tabelle I.

Ver- suchs- Nr.	Anzahl der ccm Essigsäure	Beobachtungen
1	0	Es entsteht ein weißes Gel, in welchem die Flocken des Niederschlages deutlich erkennbar sind
2	5	Es entsteht ein weißes undurchsichtiges Gel
3	10	Es entsteht ein weißes undurchsichtiges Gel
4	15	Nach 1" Beginn der Erhärtung; schwach opalisierend
5	20	Beginn nach 8—10", nach 30" (vom Beginn an gerechnet) noch durchsichtiges hartes Gel. Beginn des Opalisierens nach 35"; wird nach 1' gänzlich weiß
6	23	Beginn nach 40", nach 2 Minuten ziemlich hartes Gel. Beginn des Opalisierens nach 2,5'
7	25	Beginn nach 55"; opalisiert schwach nach 5—6 Minuten, etwas hartes Gel
8	30	Erhärtung beginnt nach 2—3 Minuten, erhärtet jedoch nicht vollständig
9	40	Bleibt flüssig

Tabelle II.

Ver- suchs- Nr.	Anzahl der ccm Essigsäure	Beobachtungen
10	0	Weißes Gel mit deutlich erkennbaren Flocken
11	5	Weißes Gel mit deutlich erkennbaren Flocken
12	10	Schwach opalisierendes, sofort erhärtendes Gel
13	11	Annähernd wasserklares Gel, welches nach einigen Sekunden erhärtet
14	12	Es entsteht kein Gel

Dieses Gel verhält sich Alkohol, Glyzerin und verschiedenen Metallsalzen gegenüber in ähnlicher Weise wie das Zinkgel. Diese Gele sowie auch die aus denselben gewonnenen Kristalle sind in Wasser unlöslich, lösen sich jedoch leicht in verdünnten Säuren. Das Gel hat gleich dem Zinkgel eine schwammige Beschaffenheit, es läßt sich daraus Flüssigkeit auspressen, doch schwillt es nicht mehr an. Der Beginn der Kristallisation ist in hohem Grade von der Temperatur abhängig.

4. Einfluß der Arsenatlösung auf die Durchsichtigkeit, Beginn der Erhärtung und Menge der Kristalle. (Tabelle III.)

Bei dieser Versuchsreihe wurde beobachtet, welchen Einfluß die Menge der Arsenatlösung auf die Durchsichtigkeit, Härte sowie die Menge der entstehenden Kristalle ausübt. Zu diesem Zweck wurden zu einem Gemisch von 10 ccm 0,3 mol. Kadmiumsulfat und 10 ccm dest. Wasser die in der Tabelle angeführten Volumen einer 0,3 mol. Kaliumdihydroarsenatlösung hinzugefügt und der jeweilige Beginn der Erhärtung, worunter jener Moment zu verstehen ist, da die in der Flüssigkeit aufgeschlämmten Fädchen infolge der Reibung ihre Bewegung einstellen (genau beschrieben in unserer Abhandlung über Zinkgele), und die Zeit notiert, welche zur vollständigen Erhärtung erforderlich ist. Hierauf wurde das Gel bis zum nächsten Tag stehen gelassen, wobei sich das kristallisierte Salz absetzt. Die Kristalle wurden sodann durch einen Gooch'schen Tiegel filtriert, 2 Stunden hindurch bei 105° C getrocknet und gewogen.

Wenn man die Mengen des entstehenden Kristallsalzes mit dem Volumen der Arsenatlösung vergleicht, ergibt sich das folgende Graphikon. Aus der Formel berechnet sich auf 10 ccm 0,3 mol. Kadmiumsulfatlösung der Theorie nach 7,9 ccm

Tabelle III.

Versuchs- Nummer	$\text{K H}_2 \text{As O}_4$ - Lösung ccm	Beginn der Erhärtung vom Augenblick des Eingießens der Arsenatlösung gerechnet in Sekunden	Zeit, welche zur vollständigen Erhärtung not- wendig ist	Beobachtung	Kristallsalz g
15	5	3—4"	Erhärtung vollständig	Opalisiert deutlich nach 2 Minuten	0,1300
16	10	2"	10—15"	Durchsichtiges, hartes Gel nach 1,5 Mi- nuten. Opalisiert nach 7 Minuten. Kri- stalle schon zu sehen	0,2087
17	15	—	sofort hart	Durchsichtiges Gel. Beginn nach 1 Mi- nute zu opalisieren	0,2672
18	20	—	sofort hart	Schwach opalisierendes Gel, nach 40" deutlich opalisierend	0,3878
19	30	—	0,5"	Hartes, opalisierendes Gel, welches nach 30" deutlich opalisiert*)	0,5477
20	40	—	1"	Hartes, opalisierendes Gel	0,6024
21	50	—	2"	" " "	0,6252

*) Wurde nach 3 Minuten ganz weiß; die Kristalle zogen sich nach 45 Minuten bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens zusammen und setzten sich nach 1 Stunde am Boden des Gefäßes ab.
Versuchstemperatur 23° C.

Kaliumdihydroarsenatlösung, wobei 0,800 g eines kristallinen Salzes der Zusammensetzung $\text{Cd}_3(\text{As O}_4)_2$, $2(\text{Cd H As O}_4)$, $4,5 \text{ H}_2 \text{O}$ entstehen.

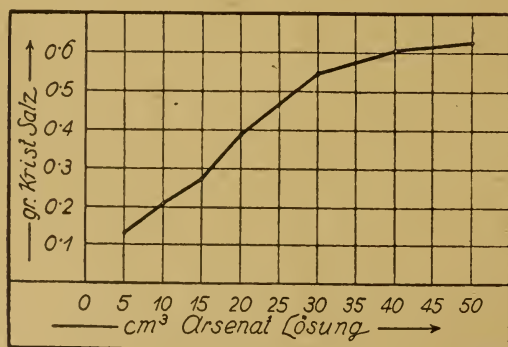


Fig. 10

5. Einfluß der Wassermenge auf die Erhärtung und Durchsichtigkeit des Gels. (Tabelle IV folg. S.)

Die Erhärtung des Gels wird durch die verschiedenen Volumina des anwesenden Wassers in verschiedener Weise beeinflusst, wodurch sich Gele von verschiedener Durchsichtigkeit und Härte ergeben. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß man zu 10 ccm der Kadmiumpulverlösung die mit dem in der Tabelle angeführten Wassermenge versetzten 10 ccm Kaliumdihydroarsenatlösung zufügte.

Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, daß harte Gele nur bei einer bestimmten Verdünnung bestehen, darüber hinaus findet keine Erhärtung statt. Vergrößerung der Wassermenge verzögert die Kristallisation und das Absetzen der entstandenen Kristalle. So erfordert z. B. das Absetzen bei Versuchsgel Nr. 28 viermal so viel Zeit wie bei Nr. 23.

6. Untersuchung der Versuchslösungen.

Kadmiumsulfat. Es wurden 85,5 g des kristallisierten Kadmiumsulfates (3 Cd S O_4 , $8 \text{ H}_2 \text{O}$) zu 1 Liter mit Wasser aufgelöst; 10 ccm dieser Lösung enthielten demnach 0,855 g Kadmiumsulfat. Die Bestimmung ergab 0,3743 g Cd. Die Formel 3 Cd S O_4 , $8 \text{ H}_2 \text{O}$ erfordert 0,3747 g Cd.

Kaliumdihydroarsenatlösung. Untersuchung siehe unter Zinkgel. (Koll.-Zeitschr. 22, 67 [1918]).

7. Untersuchung des aus dem Gel abgeschiedenen kristallinen Rückstandes. (Tabelle V folg. S.)

Infolge des raschen Eintretens der Kristallisation war es nicht möglich, das Verhältnis des Kadmiums zum Arsen festzustellen. Die aus dem Gel abgeschiedenen Kristalle wurden folgendermaßen untersucht. Die gut ausgewaschenen Kristalle wurden im Exsikkator über konz. Schwefelsäure 3 Wochen hindurch getrocknet, hierauf eine abgewogene Menge in 2 Teilen konz. HCl und

Tabelle IV.

Versuchs- Nummer	Wasser ccm	Beginn der Erhärtung des Gels vom Moment des Eingießens der Arsenatlösung in Sekunden	Zeitraum, inner- halb dessen die Erhärtung des Gels stattfindet	Beobachtung
22	—	erhärtet sofort	1"	Deutlich opalisierendes Gel
23	5	sofort	10—15"	Hartes, durchsichtiges Gel
24	10	2"	20—23"	" " "
25	15	7—8"	—	Halbhartes, durchsichtiges Gel
26	20	9"	—	Nach 90" am härtesten (doch noch immer weich), beginnt bereits zu kristallisieren
27	25	18"	—	Weiches Gel, welches nach 4' zu opalisieren beginnt
28	30	45"	—	Dünflüssiges Gel, welches nach 5—6' zu opalisieren beginnt
29	40	—	—	Es entsteht kein Gel, bleibt flüssig

Versuchstemperatur 22° C.

1 Teil Wasser gelöst, sodann unter Kühlung durch H_2S -Gas das Arsen⁴⁾ ausgefällt und aus dem Filtrat das Kadmium bestimmt, indem man das Filtrat einengte und in einem gewogenen Tiegel mit H_2SO_4 zur Trockne abdampfte, die überschüssige Schwefelsäure durch schwaches Erhitzen verjagte und das Kadmium als CdSO_4 wog. Die Bestimmung des Kristallwassers wurde in der Weise ausgeführt, wie wir es in unserer Arbeit über Zinkgele⁵⁾ beschrieben haben. Die Kristalle zeigten beim Erhitzen äußerlich keine Veränderung, auch trat bei stärkerer Erhitzung kein Schmelzen ein. Die Zusammensetzung der Kristalle, welche sich aus den teils mit verschiedenen Säuren neutralisierten Natriumarsenat, teils mit Kaliumdihydroarsenatlösung gewonnenen Gelen ausgeschieden hatten, zeigten folgende Zusammensetzungen:

Tabelle V.

Versuchs- Nummer	Arsenat- lösung ccm	Kadmium- sulfat- lösung ccm	H_2O Proz.	As_2O_5 Proz.	CdO Proz.
I. Zusammensetzung der Kristalle aus dem mit Essigsäure neutralisierten Natriumarsenat erhaltenem Gel.					
30	100	100	8,28	38,79	53,08
31	100	100	8,23	38,40	53,25
32	200	100	8,42	38,56	53,11
33	200	100	8,34	38,53	53,07
Mittel:			8,32	38,57	53,13

Versuchs- Nummer	Arsenat- lösung ccm	Kadmium- sulfat- lösung ccm	H_2O Proz.	As_2O_5 Proz.	CdO Proz.
---------------------	---------------------------	--------------------------------------	-------------------------------	----------------------------------	-----------------------

II. Zusammensetzung der Kristalle aus dem mit Salzsäure neutralisierten Natriumarsenat erhaltenem Gel.

34	100	100	8,13	38,53	53,29
35	100	100	8,14	38,77	52,99
36	200	100	8,15	38,86	53,05
37	200	100	8,20	38,30	53,43
Mittel:			8,16	38,61	53,19

III. Zusammensetzung der Kristalle aus dem mit Arsensäure neutralisierten Natriumarsenat erhaltenem Gel.

38	100	100	8,22	37,99	53,90
39	100	100	8,28	37,92	53,60
40	200	100	8,25	38,10	53,35
Mittel:			8,25	38,00	53,62

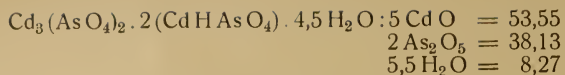
IV. Zusammensetzung der Kristalle aus dem mit Kaliumdihydroarsenat erhaltenem Gel.

41	100	100	8,67	38,04	53,35
42	100	100	8,63	38,26	53,52
43	200	100	8,61	38,51	53,15
44	200	100	8,72	38,57	53,61
Mittel:			8,65	38,34	53,41
Mittel aus sämtlichen					
Mitteln:			8,34	38,38	53,33

Aus der Formel berechnete Werte:

$$\begin{aligned} \text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{CdHAsO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 5\text{CdO} &= 53,95 \\ &2\text{As}_2\text{O}_5 = 38,47 \\ &5\text{H}_2\text{O} = 7,58 \end{aligned}$$

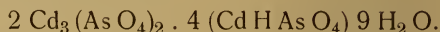
⁴⁾ Neher. Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 45 (1893).⁵⁾ loc. cit.



Zusammenfassung.

In Kadmiumsallösungen entstehen auf Zusatz von Kaliumdihydroarsenatlösungen oder auch von vorher mit Säure (Essig-, Salz-, Arsensäure) neutralisierten tertiären Natriumarsenatlösungen bei Einhaltung bestimmter Konzentrationen vollständig durchsichtige, harte (d. h. aus der Epruvette nicht abrinnende) Gele, die nach kurzer Zeit zunächst zu opalisieren, alsbald zu kristallisieren beginnen, sich verflüssigen, wobei sich die entstandenen Kristalle

zu Boden setzen. Die Zusammensetzung des Gels konnte nicht festgestellt werden, da die Umwandlung zu rasch verläuft. Nach unseren Untersuchungen hat das aus den Gelen ausgeschiedene kristallinische Salz die folgende Zusammensetzung:



Es ist dieses Salz demnach als ein molekulares Gemenge von tertiären und sekundären Arsenaten anzusprechen. Demnächst beabsichtigen wir über die Eisenarsenatgele zu berichten.

Budapest 1920.

Zur Koagulationsgeschwindigkeit von Kongorubinhydrosolen in Gegenwart von Harnstoff und Rohrzucker.

Von Josef Reitstötter, (Bamitz, Hannover).

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 12. Februar 1921.)

H. Lüers¹⁾ hat kürzlich berichtet, daß er am Kongorubinhydrosol Smoluchowski's Koagulationstheorie²⁾ in erster Annäherung prüfen konnte und dabei mit den theoretisch berechneten übereinstimmende Werte erhalten hatte. Ich versuchte nun den Einfluß der Zähigkeit der Hydrosole auf die Koagulationsgeschwindigkeit zu prüfen und versetzte zu diesem Zwecke die Kongorubinhydrosole, ähnlich wie es bereits Perrin³⁾ getan hat, zwecks Erhöhung ihrer inneren Reibung mit Harnstoff- bzw. Rohrzuckerlösungen. Bekanntlich wirken weder Harnstoff noch Zucker auf kolloides Gold in irgend welcher Form schützend und bei dem sonst analogen Verhalten des Kongorubinhydrosols war also auch hier das gleiche zu erwarten; nämlich, daß durch Zugabe von Harnstoff bzw. Zucker lediglich die Viskosität der Hydrosole erhöht und dieser Zunahme der inneren Reibung entsprechend die Koagulationsgeschwindigkeit verringert wird gemäß den

$$\text{Formeln: } t_1 = t \frac{\eta_1}{\eta}^{4)},$$

$$\text{da } \Sigma \nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}} \text{ und}$$

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{4 \pi D R \nu_0} \text{ wobei} \\ D &= \frac{H W}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta \alpha} \text{ ist.} \end{aligned}$$

Da auch A. Westgren⁵⁾, sowie A. R. Krüy und van Arxel⁶⁾ gezeigt haben, daß bei Abnahme der inneren Reibung (hervorgerufen durch Temperaturerhöhung) die Koagulationsgeschwindigkeit gemäß Smoluchowski's Berechnungen zunimmt, war auch hier das entsprechend gleiche zu erwarten; eine Abnahme der Koagulationsgeschwindigkeit in dem Maße der Zunahme der inneren Reibung des Kongorubinhydrosols.

1 ccm Kongorubinhydrosol (ein Präparat von de Haën) nach Vorschrift von Wo. Ostwald⁷⁾ dargestellt, verdünnte ich mit (9—a) ccm doppelt destilliertem, CO₂ freien Wasser und fügte a ccm Harnstoff- bzw. Rohrzuckerlösung bestimmter Konzentration hinzu⁸⁾. Nach 1 Minute versetzte ich dieses Kongorubinhydrosol mit 1 ccm einer 2 n NaCl-Lösung, (so daß eine Endkonzentration von 0,18 n herrschte) und bestimmte die Zeit, die bis zum Eintritt eines bestimmten, durch Standards fixierten, violetten Farbtons verstrich. Die Versuche wurden mehrmals und auch in verschiedenen

¹⁾ H. Lüers, Koll.-Zeitschr. 26, 235 (1920).

²⁾ M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 129 (1917).

³⁾ J. Perrin, Ann. de Chim. et de Phys. [8], 5 (1909); Kolloidchem. Beih. 1, 221 (1910).

⁴⁾ M. v. Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. 21, 98 (1917).

⁵⁾ A. Westgren, Arkiv f. Kemi, Min. och. Geol. Stockholm 7, 6 (1918).

⁶⁾ van Arxel, Inaug.-Diss. (Utrecht 1920).

⁷⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 10, 179 (1919).

⁸⁾ Bestimmt mit dem Abbé'schen Refraktometer.

Konzentrationen wiederholt und gaben immer das gleiche Bild. Es zeigte sich nämlich, wie auch aus nachstehend in Tabellenform angeführten vorläufigen Versuchen bereits deutlich zu ersehen ist, daß die Koagulationsgeschwindigkeit bei geringer Erhöhung der Viskosität viel stärker abnahm, als aus der Zunahme der Viskosität zu erwarten gewesen wäre, bei mittlerer Erhöhung der inneren Reibung (Versuche 4—9 in Tabelle II) ungefähr den berechneten Werten entsprach, um bei weiterer Erhöhung bedeutend größer als die theoretisch zu erwartende zu werden. Ob es sich hierbei um eine besondere spezifische Schutzwirkung oder um irgendeine Aenderung des Dispersitätsgrades handelt, konnte noch nicht entschieden werden.

Tabelle I.

[: (9 — a) ccm Wasser + a ccm Harnstoff-Lösung (5,656 Proz.) + 1 ccm Kongorubinhydrosol:] + 1 ccm 2 n Na Cl.
Temperatur + 18°.

Nr.	(9 — a) H ₂ O ccm	Harnstoff lösung ccm	konzentr. Harnstoff in Proz.	Koagulations- zeit in Sek.
	9	0,0	0,000	22
1	8,5	0,5	0,257	27
2	8,0	1,0	0,514	28
3	7,5	1,5	0,770	32
4	6,5	2,5	1,285	38
5	5,5	3,5	1,533	38
6	5,0	4,0	1,791	39
7	4,5	4,5	2,056	40
8	4,0	5,0	2,313	40
9	3,5	5,5	2,570	46
10	3,0	6,0	2,827	50
11	2,5	6,5	3,084	60
12	2,0	7,0	3,323	65

Bemerkenswert ist auch noch die folgende Beobachtung:

Wenn ein mit Harnstoff versetztes und durch NaCl koaguliertes blaues Kongorubinhydrosol auf 60° erhitzt wurde, so schlug der Farbton wieder in rot um, wie dies bereits Wo. Ostwald beobachtet hatte. Kühle ich dann ein solches Hydrosol auf + 18° ab und versetzte es wieder mit der gleichen Menge Natrium-

Tabelle II.

[: (9 — a) ccm Wasser + a ccm Rohrzuckerlösung (53 Proz.) + 1 ccm Kongorubinhydrosol:] + 1 ccm 2 n Na Cl.
Temperatur + 18°.

Nr.	(9 — a) H ₂ O ccm	Zucker- lösung ccm	konzentrierte Zuckerlösung in Proz.	Koagulations- zeit in Sek.
	9	0,0	0,0	22
1	8,5	0,5	2,4	30
2	8,0	1,0	4,8	30
3	7,5	1,5	7,2	32
4	6,5	2,5	12,0	35
5	6,0	3,0	14,4	40
6	5,5	3,5	16,8	44
7	5,0	4,0	19,2	54
8	4,5	4,5	21,8	61
9	4,0	5,0	24,2	70
10	3,5	5,5	26,6	80
11	3,0	6,0	29,0	85
12	2,5	6,5	31,4	88
13	2,0	7,0	33,8	100
14	1,5	7,5	36,2	105
15	1,0	8,0	38,6	120
16	0,5	8,5	41,0	135

chlorid (also 1 ccm 2 n NaCl) wie früher, so war die Koagulationsgeschwindigkeit bedeutend größer, der Farbumschlag trat früher ein, als bei der ersten Koagulation. Bei nochmaliger Wiederholung dieses Versuches konnte ich eine weitere Beschleunigung der Koagulationsgeschwindigkeit beobachten. Nachstehend noch einige Versuchsdaten:

Tabelle III.

Nr.	(9 — a) H ₂ O ccm	Harnstoff- lösung (5,656 Proz.) ccm	Koagulationszeit in Sekunden		
			ohne Erwärmen	1 maligem Erwärmen	2 maligem Erwärmen
9	3,5	5,5	50	32	22
10	3,0	6,0	60	37	24
11	2,5	6,5	62	47	40

Vielleicht regen vorstehende kurz angeführte Beobachtungen die Herren Fachgenossen zu weiteren Versuchen an, welche für die Klärung dieser Frage und der Theorie der Schutzwirkung von Interesse werden können.

Gutshof Bomlitz, im Februar 1921.

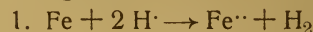
Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes.

Von Adolf Ackermann.

(Eingegangen am 15. Januar 1921.)

1. Einleitung. Das Rostproblem ist entsprechend seiner hohen Bedeutung für die Technik sowohl in wissenschaftlicher, wie in technischer Beziehung in einer so außerordentlich vielseitigen und umfassenden Weise bearbeitet worden, daß die Literatur dieses Problems viele Bände umfaßt. Wenn in der vorliegenden Arbeit trotzdem diesem Problem eine — soweit ich feststellen konnte — neue Seite abgewonnen wird, so liegt dies an der abweichenden Untersuchungsmethode, die sich zur Aufgabe gestellt hat, die eigenartigen gestaltlichen Formen und Vorgänge zu untersuchen und zu beschreiben, die sich unter gewissen chemischen und physikalischen Bedingungen beim Rostvorgang abspielen. Es sollen dabei unter „Rost“ alle hydratischen Oxydationsprodukte des Eisen verstanden werden. Die bisherigen Untersuchungsmethoden arbeiten durchweg mit wässrigen Lösungen verschiedenster Art und Konzentration mit dem Ziel, den Einfluß dieser Lösungen auf den Rostvorgang bei verschiedenen Zusammensetzungen des Eisens und verschiedenen physikalischen Einflüssen festzustellen. Diese Art der Untersuchung bringt es mit sich, daß bei wässrigen Lösungen durchweg mit einem Ueberschuß an Lösungsmittel d. h. mit einem Ueberschuß an Wasser gearbeitet wurde, so daß durch diesen Ueberschuß an Lösungsmittel besondere gestaltliche Bildungen entweder überhaupt nicht entstehen oder auch, falls sie entstehen, wieder verwischt werden. Im Gegensatz hierzu arbeitet die vorliegende Untersuchungsmethode mit einem Minimum an Lösungsmitteln unter Anwendung gasförmiger Lösungen, aus denen sich ganz geringfügige, mikroskopisch kleine Mengen des Lösungsmittels auf den zu untersuchenden Eisenteilchen niederschlagen. Es treten dabei gestaltliche Formen und Vorgänge auf, die nicht nur für die Rostbildung selbst von Interesse sind, sondern darüber hinaus eine allgemeinere kolloidchemische und auch physikalische und wegen ihrer Anklänge an organische Formen vielleicht auch biologische Bedeutung haben. Ich beschränke mich in vorliegender Arbeit darauf, diese Formen und Vorgänge nach ihrer tatsächlichen im Mikroskop beobachtbaren Erscheinungsform zu beschreiben, behalte mir jedoch vor, nach Abschluß meiner diesbezüglichen Untersuchungen auch über die physikalische und chemische Bedeutung der eigenartigen gestaltlichen Prozesse zu berichten.

2. Theorie der Rostbildung. Es sind im Laufe der oben angedeuteten Untersuchungen über die Rostenstehung eine Anzahl von Theorien aufgestellt worden, von denen hier die alte Kohlen-säuretheorie, die Säuretheorie, die Wasserstoff-superoxydtheorie, die Ammoniumnitrattheorie genannt seien. Alle diese Theorien sind im Laufe der Zeit von den meisten Forschern wieder verlassen worden und haben einer allgemeineren Theorie, der elektrolytischen Lösungstheorie Platz gemacht. Man kann wohl sagen, daß diese Theorie heute allgemeine Anerkennung findet. Sie sieht in dem Rostvorgang eine elektrolytische Lösungserscheinung, bei welcher das Rosten des Eisens durch das Vorhandensein von freien H^+ -Ionen in der mit dem Eisen in Berührung stehenden Lösung eingeleitet wird. Das Eisen geht unter Aufnahme der positiven Ladung der H^+ -Ionen in Lösung, setzt sich mit den negativen Hydroxyl-Ionen OH^- ins Gleichgewicht unter Bildung von Ferrohydrat, welches dann durch den Sauerstoff der Luft und das im Ueberschuß vorhandene Wasser als Ferrihydrat ausgefällt wird. Hiernach geht also der Rostvorgang nach folgenden Formeln vor sich:



Man sieht aus der Formel 3, daß die Bildung von Ferrihydrat notwendig die gleichzeitige Gegenwart von Sauerstoff und Wasser voraussetzt und daß umgekehrt beim Fehlen eines dieser Stoffe der Uebergang von Ferrohydrat zu Ferrihydrat nicht stattfinden kann. Dieser Umstand tritt in der Tat bei der oben angedeuteten Untersuchungsmethode in Erscheinung.

3. Untersuchungsmethode. Die Untersuchungsmethode kann mit jedem Mikroskop durchgeführt werden. Sie besteht darin, daß man kleine Eisenpartikelchen (Feilspäne, schwammiges Elektrolyteisen, dünne Eisendrähtchen und dergl.) auf dem Objektträger aufstreut und den Rostvorgang unter feuchter Luft oder in geeigneter, Säuredämpfe enthaltender Atmosphäre mikroskopisch beobachtet. Um einen schnellen und energischen Rostvorgang zu erzielen, ist es nach der oben genannten elektrolytischen Lösungstheorie notwendig, das Eisen durch Darbietung freier H^+ -Ionen in die Lösung zu

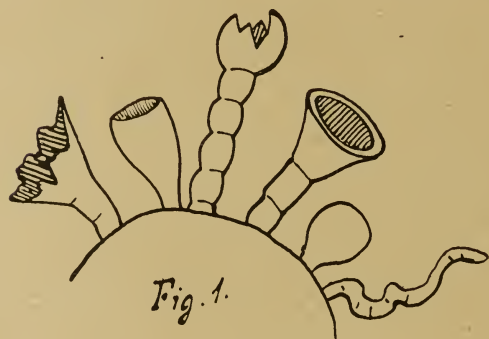
drücken. Es wurde als Lösungsmittel verdünnte Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) verwendet. Wenn man die kleinen Eisenpartikel unmittelbar in Tröpfchen solcher Lösungen bringt, so entsteht aus dem oben angeführten Grunde eines Ueberschusses an Lösungsmittel auf dem Wege über das Ferrihydrat das Ferrihydrat. Um diesen Ueberschuß an Lösungsmittel zu vermeiden, verfährt man daher zweckmäßig in folgender Weise: Nach Aufbringen der kleinen Eisenpartikel auf den Objektträger bringt man in die Nähe der Partikel mittelst einer Glasnadel oder dergleichen eine minimale Spur verdünnter Säure und deckt das Ganze mit einem aufgeklebten Deckgläschen ab, die Eisenteilchen befinden sich dann in einer Dampfatmosfera, aus welcher sich, wie die Beobachtung zeigt, immer ohne besondere Maßregel Niederschläge auf und um die Eisenteilchen ausscheiden. Die Niederschlagsbildung ist je nach der Entfernung der Eisenpartikel von den Säuretröpfchen verschieden groß. In der Nähe des Säuretröpfchens sind die Niederschläge am stärksten, in größerer Entfernung können sie unter Umständen ganz ausbleiben. Es ist nicht nötig, immer mit Deckgläschen zu arbeiten; seine Anwendung bietet jedoch den Vorteil, daß bei der Beobachtung etwaige sich niedersetzende Staubeilchen aus der Luft nicht störend wirken können. Der Rostvorgang tritt bei allen Temperaturen, bei denen wir mit dem Mikroskop normalerweise arbeiten, ein. Es hat sich jedoch bei den Untersuchungen gezeigt, daß gerade jene Gestaltungsprozesse, die hier von besonderem Interesse sein werden, die Einhaltung einer bestimmten Temperatur erfordern. Diese Temperatur liegt bei ca. 15°C ; es hat sich gezeigt, daß die zu beschreibenden Formen zum Beispiel im Sommer bei Temperaturen über 17°C nie beobachtet werden konnten, während das Minimum der Temperatur anscheinend bei etwa 12°C , vielleicht auch tiefer, liegt. Es scheint, daß diese möglichen Temperaturschwankungen mit der Konzentration der Lösungen im Zusammenhang stehen, daß aber ein bestimmtes bei etwa 15°C liegendes Optimum der Temperatur vorhanden ist, bei dem die zu beschreibenden Formen besonders leicht entstehen. Zur Feststellung des optischen Verhaltens der Rostbildungen im polarisierten Lichte ist es zweckmäßig, ein Mikroskop mit feststehendem Objektisch und sowohl einzeln wie gleichzeitig drehbaren Nikols zu verwenden, weil ein drehbarer Objektisch den Nachteil

mit sich bringt, daß für jedes der zu beobachtenden Eisenpartikel eine besondere Zentrierung erforderlich wird.

4. Niederschläge. Wie unter 3 bereits angedeutet, schlagen sich bei offenem Objektträger aus der feuchten Luft, bei geschlossenem Objekt aus der unter dem Deckglas befindlichen säurehaltigen Atmosphäre Niederschlags-tröpfchen mikroskopischer Größe sowohl auf den Eisenpartikelchen wie auch in der Nähe derselben nieder. Diese Tröpfchen haben zunächst Kugelform und bewirken an den Stellen ihrer Berührung mit den Eisenteilchen ein Inlösunggehen des Eisens. Nach längerer Zeit tritt gewöhnlich ein Ineinanderfließen einer größeren Mehrzahl von Tröpfchen ein, so daß das Eisenteilchen völlig in das Lösungsmittel eingebettet ist. Bei dieser Niederschlagsform handelt es sich immer um einen Ueberschuß an Lösungsmittel, der nach dem unter 1 mitgeteilten vermieden werden soll; man wählt deshalb für die Beobachtung Eisenteilchen aus, bei denen die Niederschlagsmenge möglichst klein bleibt und auch meist mikroskopisch kaum sichtbar wird. Es fällt bei der Beobachtung der Niederschläge auf, daß sie in eigenartiger Weise um die Eisenteilchen verteilt sind. Während in größerer Entfernung von den Eisenteilchen überhaupt keine Niederschläge sichtbar sind, konzentrieren sie sich in auffälliger Weise in unmittelbarer Nähe der Eisenteilchen, und zwar teils kreisförmig symmetrisch, in den meisten Fällen jedoch in der Weise, daß bestimmte Richtungen bevorzugt erscheinen. (Tafel I, 1.) Welche eigenartigen Formen diese Niederschläge annehmen können, ist aus der mikrophotographischen Aufnahme (Tafel I, 2), welche zwei parallele stabförmige Eisenpartikel zeigt, zu erkennen. In allen Fällen ist es merkwürdig, daß die Niederschläge bei langgestreckten Eisenpartikeln unverkennbar stark an den Enden der Partikel eintreten und daß demzufolge auch der Rostvorgang an den Enden in bedeutend stärkerem Maße eintritt als in der Mitte. Diese Tatsache ist z. B. auch aus der Aufnahme Tafel I, 3 deutlich zu erkennen.

5. Kolloides Ferrihydrat. Wenn man die unter 4 beschriebenen Niederschläge, welche die Eisenteilchen vollständig umhüllen, längere Zeit beobachtet, so findet man, daß sich das ursprünglich farblose Lösungströpfchen allmählich in eine gallertartige Masse von gelblicher bis rotbräunlicher Farbe verwandelt. Die Masse erscheint im durchfallenden Licht durchsichtig

und stellt offenbar die kolloide Gelform des Ferrihydrats dar. Wenn die Möglichkeit gegeben ist, daß diese Masse Wasser verliert und einschrumpft, so zeigen sich in ihr eine Anzahl von eigenartig verlaufenden Rissen, welche meist in Bogenform die Ränder des in der Lösungsflüssigkeit verbliebenen Eisenpartikels mehr oder weniger symmetrisch umsäumen. Daß es sich hier um die Gelform des kolloiden Ferrihydrats handelt, erkennt man auch daraus, daß andere typische Kolloide, wie zum Beispiel Gummiarabikum oder Tonerdehydrat beim Eintrocknen die gleiche typische Rißbildung zeigen. Man kann diese Risse auch leicht wieder zum Verschwinden bringen, indem man durch Zuführung feuchter Luft, z. B. durch Anhauchen, wieder Quellung der Masse veranlaßt. Die Risse verschwinden dann und erscheinen bei abermaligem Trocknen wieder.



Wenn die Niederschläge nicht wie oben beschrieben in so großer Menge erfolgen, so findet man an den Eisenteilchen eine große Anzahl merkwürdig geformter Auswüchse, die je nach dem Fortschreiten des Oxydationsvorganges gelblichrotbraune bis schwarzbraune Farbe besitzen. Es ist bekannt, daß die Farbe des Rostes stark von dem jeweiligen Wassergehalt beeinflußt wird. Die Formen, die diese Rostbildungen annehmen, können rein kugelförmig sein, bestehen aber in den meisten Fällen aus Aneinanderreihungen kugelförmiger oder elipsoidischer Gebilde, wie in Fig. 1 dargestellt ist. Häufig ist das oberste Ferrihydrattröpfchen von größerem Durchmesser als die übrigen und es tritt meist nach längerer Zeit eine Einbeulung der äußersten Kugelflächen ein. Häufig ist aber auch die beschriebene Aneinanderreihung von einzelnen kugelförmigen Gebilden nicht zu erkennen und erscheint dann der Auswuchs in Form einer zylindrischen oder trompetenförmigen anscheinend hohlen Röhre,

die mitunter mit einer blutroten Flüssigkeit (dem Sol des Ferrihydrats) gefüllt ist.

6. Nicht kolloides Ferrihydrat. Wenn ein Eisenpartikel in der bereits unter 5 beschriebenen Weise in einem größeren Lösungströpfchen in Lösung gegangen ist, tritt nicht immer die oben beschriebene Gelform des Ferrihydrates auf, es wird vielmehr häufig das Ferrihydrat in Form einer undurchsichtigen, gelb bis rotbraunen Masse ausgeschieden, welche entweder die Form feiner mehr oder weniger regelmäßiger Granulationen zeigt, oder auch als zusammenhängende Masse mit deutlich ausgeprägter Faltenbildung auftritt. Diese Falten gehen bei zentralsitzenden Eisenpartikeln meist in regelmäßiger Anordnung und in radialer Richtung bis zum Rand des Tröpfchens. Es zeigt sich aber auch häufig die Neigung, daß sich die Falten in anderer Richtung mit einer auffallenden Regelmäßigkeit ausbilden und häufig in gerader oder in Kurvenform mehrere in demselben Lösungströpfchen liegende Eisenpartikel miteinander verbinden.

7. Andere Oxydationsstufen. Der Vorgang der Umbildung des Ferrohydrats zu Ferrihydrat findet nicht immer in der einfachen durch Formel 3 dargestellten Weise statt. Vielmehr treten bei einem Mangel an Wasser oder Sauerstoff Zwischenoxydationsstufen auf, die durch ihre Farbe deutlich erkennbar sind. Man kann z. B. im durchscheinenden Licht vielfach neben dem gelben bis rotbraunen Ferrihydrat das blauschwarze Ferro-Ferrihydrat, sowie die graugrüne Zwischenstufe zwischen dem Ferro- und Ferro-Ferrihydrat beobachten. Auch diese Verbindungen treten in Form von halbflüssigen gallertartigen Massen auf, die gewöhnlich die Gestalt von trauben- oder nierenförmigen Gebilden annehmen und meist im weiteren Verlaufe in das rotbraune Ferrihydrat übergehen.

8. Ferrohydrat. Wie in der Formel 2 angegeben, muß bei dem elektrolytischen Lösungsvorgang des Eisens in allen Fällen zunächst das Ferrohydrat entstehen. Wenn die Niederschlagsbildung in der Weise vor sich geht, daß die Menge des Niederschlages gerade ausreicht, um die in Lösung gehenden Eisenionen zu Ferrohydrat zu oxydieren, also ein Ueberschuß von Wasser nicht vorhanden ist, so ist die Möglichkeit zu einer weitergehenden Oxydation nicht gegeben, das heißt der Rostvorgang bleibt bei der Bildung von Ferrohydrat stehen. Das Ferrohydrat ist bekanntlich weiß

bzw. in dünnen Schichten farblos und es zeigen sich in der Tat bei manchen Eisenpartikeln solche weißen bzw. farblosen Massen, die dann aber immer höchst eigenartige gestaltliche Prozesse durchmachen und sich überhaupt in vieler Beziehung völlig abweichend von den bisher beschriebenen Oxydationsstufen verhalten. Das Ferrohydrat ist ebenso wie das Ferrihydrat ein Kolloid und zeigt bei der Beobachtung völlig reversible Eigenschaften, indem es wiederholt in Lösung gehen und als Gel aus der Lösung ausfallen kann. Es scheint dabei in erheblichem Maße von der Lösungskonzentration abzuhängen, ob das Ferrohydrat im weiteren Verlauf in die höheren Oxydationsstufen übergeführt wird oder nicht. Die nachfolgend beschriebenen Formen werden dieses Verhalten wenigstens als wahrscheinlich erscheinen lassen.

9. Gestielte Tröpfchen. Wie unter 5 angegeben, zeigen die Ferrihydratbildungen meist die Form von kugelförmigen oder länglichen Auswüchsen von rostbrauner Farbe. Man findet nun häufig die merkwürdige Erscheinung, daß die noch farblosen Niederschlagströpfchen oder auch die bereits in das rotbraune Ferrihydrat übergegangenen Tröpfchen auf zylindrischen Stielen



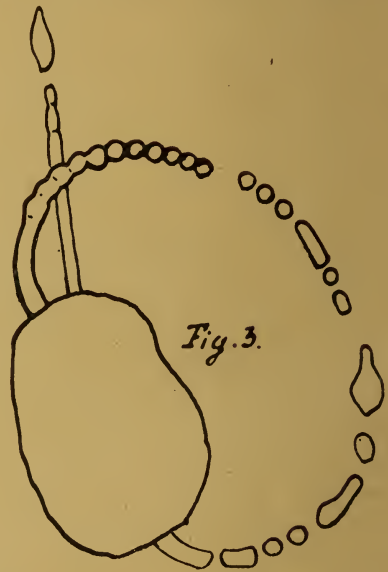
sitzen, die mit ihrer Basis mit dem Eisenkörperchen verwachsen sind (Fig. 2). Diese Stiele sind zunächst farblos, gehen aber meist mit der Zeit allmählich in die rotbraune Farbe über. Es zeigt sich dann häufig, daß die an den Enden sitzenden Tröpfchen z. B. bei Temperaturschwankungen verschwinden, während der zylindrische Stiel selbst erhalten bleibt. Man hat den Eindruck, als bestehe der Stiel selbst aus einer zylindrischen Röhre, durch deren oben offenes Ende eine Flüssigkeit oder gallertartige Masse austritt. Das Tröpfchen selbst ist anfänglich farblos, geht jedoch mit der Zeit unter Bildung einer hohlen Kugelschale in das Ferrihydrat über. Der Farbwechsel des zylindrischen Stieles selbst findet nicht immer statt. Manchmal erhält sich der zylindrische Stiel lange Zeit farblos, während das Tröpfchen am Ende des Stieles rotbraun

wird. Man kann auch beobachten, daß an Stelle des kugelförmigen Tröpfchens büschelförmige Auswüchse getreten sind. (Fig. 2.) Dabei können diese Auswüchse braun und der Stiel farblos oder auch umgekehrt, der Stiel braun und die Auswüchse farblos sein. In der Form zeigen diese Gebilde Ähnlichkeit mit Korallen.

10. Ferrohydratfäden. Bei den Eisenkörperchen mit geringen Niederschlagsmengen findet man in vielen Fällen die eigenartige Erscheinung, daß aus dem Eisenkörperchen glasartige farblose Fäden herauswachsen, die in den meisten Fällen kurvenförmige Gestalt haben, aber auch genau geradlinig sein können. Die Zahl dieser Fäden ist manchmal so groß, daß die Eisenkörperchen wie von einem Gespinnst feinsten regelmäßig gekrümmter Glasfäden umschlossen erscheint. Diese Fäden gehen zumeist in gekrümmter Form von einer Stelle des Eisenkörperchens aus und kehren zu einer anderen Stelle des Eisenkörperchens zurück. Die Fäden können sowohl in Ebenen verlaufen, als auch nach beliebigen Raumkurven gekrümmt sein. Gewöhnlich findet man diese Fäden nur in einzelnen Exemplaren an verschiedenen Eisenpartikeln. Wahrscheinlich hängt dies nach den unter 8 gemachten Darlegungen von der jeweiligen Menge des niedergeschlagenen Lösungsmittels und von der jeweiligen Konzentration des entstandenen Ferrohydrats ab. Diese Fäden treten in zwei voneinander verschiedenen Formen auf: nämlich als trockene Fäden und als nasse Fäden. Bei den trockenen Fäden (Tafel I, 4, 5) beobachtet man folgendes: die Fäden zeigen runde Querschnittsform, sind jedoch, was man aus den Abbildungen (Tafel I, 4, 5) erkennt, mit einer deutlichen Längsstruktur versehen. Aus den Brechungserscheinungen kann man durch hohe und tiefe Einstellung des Mikroskops erkennen, daß der Faden optisch nicht als Zylinderlinse wirkt, da er bei Höchsteinstellung nicht die bekannte Linsenwirkung zeigt. Man muß aus diesem optischen Verhalten schließen, daß der Faden hohl ist, und wird zu diesem Schluß auch dadurch gezwungen, daß diese Fäden manchmal zum Teil mit einer Flüssigkeit gefüllt erscheinen, was wiederum deutlich aus ihrem optischen Verhalten im Mikroskop hervorgeht. Die Längsstruktur der Fäden läßt das Vorhandensein von Längswänden vermuten, welche offenbar das Innere des Fadens in eine Anzahl von parallel zur Fadenachse laufenden wabenförmigen Hohlräumen teilt. Man kann durch Messung der Entfernung der Längsstreifen der Fäden feststellen, daß die Längs-

waben einen Durchmesser bzw. eine Wandentfernung von $1,5-1,7\mu$ haben. Je nach der Anzahl dieser parallelaufenden Waben oder Einzelfäden kann der Durchmesser des Gesamtfadens verschieden groß sein. Daß die Fäden hohl sind, kann man auch aus einer anderen Erscheinung ableiten. Es zeigt sich manchmal bei geringen Temperaturschwankungen, daß sich im Innern des Fadens ein stark brechendes Flüssigkeitskügelchen befindet, das aus irgendwelchen Gründen seine Lage im Faden verändern kann, d. h. hin und her wandert. Diese trocknen Fäden, so genannt, weil sie in ihrem Innern nicht mit Flüssigkeit gefüllt sind, zeigen unter einem gut abgeschlossenen Deckgläschen unbegrenzte Haltbarkeit und sind anscheinend gegen Temperaturschwankungen im Gegensatz zu den sogenannten nassen Fäden unempfindlich. Merkwürdig ist jedoch, daß sie meistens aus einem nicht ersichtlichen Grunde von den Eisenpartikeln mit erheblicher Kraft abgeschleudert werden, so daß sie dann in Entfernungen von dem 10—20fachen ihrer Länge um das Eisenkörperchen herumliegen. Mit der Zeit nehmen dann die farblosen Fäden rostbraune Farbe an. Die nassen Fäden kennzeichnen sich optisch dadurch, daß sie als Zylinderlinse wirken mit entsprechend starker Lichtbrechung. Diese Fäden bestehen aus einer äußeren festen oder einer gallertigen Wand und sind mit einer gallertigen oder flüssigen Masse angefüllt. Im Gegensatz zu den trocknen Fäden sind sie außerordentlich empfindliche und labile Gebilde, die auf Temperaturschwankungen in der Weise reagieren, daß sie ihre Fadenform verlieren und sich in ihrer Längsrichtung zu zusammenhängenden oder auch nicht zusammenhängenden Tröpfchenreihen zusammenziehen und auf den Objektträger niederfallen. Wenn man, um ein Beispiel anzuführen, die Temperatur von 15°C auf 13°C vermindert, so findet man, daß der Faden in völlig regelmäßiger Weise durch Einschnürungen in eine Reihe von kugeligen Tröpfchen eingeschnürt wird, die aber ihren Zusammenhang völlig aufrecht erhalten und nach wie vor die Form des Fadens behalten. (Fig. 3.) Bei weiterer Abkühlung oder auch bei Zuführung geringfügiger Mengen feuchter Luft verliert jedoch der Faden seine Form und zieht sich in einzelne größere Tröpfchen zusammen, die auf den Objektträger niederfallen. Im polarisierten Lichte zeigen die Fäden bei gekreuzten Nikols deutlich Polarisationserscheinungen und kräftige einheitliche Aufhellung. Die Auslöschungsrichtungen liegen

senkrecht zueinander, sind jedoch merkwürdigerweise völlig unabhängig von der Fadenrichtung. Beobachtet man z. B. einen etwa halbkreisförmig gekrümmten Faden, so zeigt sich bei gekreuzten Nikols, daß der Faden in seinem gesamten Verlauf gleichmäßige einheitliche Aufhellung des Gesichtsfeldes ergibt und daß umgekehrt bei Verdrehung der Nikols gegen den Faden in bestimmten Stellungen der ganze Faden einheitlich auslöscht. Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß in diesem optischen Verhalten sich ein wesentlicher Unterschied gegenüber den organischen Fasern oder auch gegenüber den kristallitischen Bildungen zu erkennen gibt. Die Auslöschungsrichtung wird auch nicht beeinflusst dadurch, daß sich der



Faden in der oben geschilderten Weise zu einer Tröpfchenreihe einschnürt. Die einzelnen Tröpfchen löschen in derselben Richtung aus, in der vorher der noch intakte Faden ausgelöscht hat. Es wurde bisher lediglich die Form von vorhandenen Ferrohydratfäden beschrieben, ohne auf die Art und Weise, wie deren Bildung erfolgt, einzugehen. Es läßt sich jedoch auch beobachten, in welcher Weise diese Fäden wachsen. Man kann beobachten, daß sich an irgendeiner Stelle einer Eisenpartikel der Ansatz zu einem Faden zeigt. Wenn man die Beobachtung einige Stunden oder vielleicht einen Tag fortsetzt, findet man, daß der Faden länger wird. Der Vorgang dieses Wachsens geht so vor sich, daß die vorderen Fadenteile in ihrer Gestalt und Form erhalten bleiben und daß das Nachschieben des Fadens an seiner Basis stattfindet. Pflanzenphysiologisch ausge-

drückt hätte man also einen basalen Vegetationspunkt. Man kann auch folgenden interessanten Vorgang beobachten: Es treten manchmal mehrere Fäden nebeneinander auf, die an ihren Längsseiten zusammenkleben. Während nur der eine Faden stetig wächst, wird das Wachstum des anliegenden Fadens, vielleicht infolge Mangel an Nährsubstanz unterbrochen. Der nicht mehr wachsende Fadenteil wird dann von dem weiterwachsenden Fadenteil fortgeführt, so daß sich die in Fig. 4a und b gezeigte Wachstumserscheinung ergibt. Der in seinem Wachstum unterbrochene und an den wachsenden Faden angeklebte Fadenteil verschwindet allmählich, indem seine Substanz von dem weiterwachsenden Faden aufgezehrt wird. Daß es sich bei den vorgenannten Fäden in der Tat um Fäden aus Ferrohydrat handelt, läßt sich durch mikrochemische Analyse mit Hilfe der bekannten Reaktion für Ferrosalze feststellen. Die Analyse

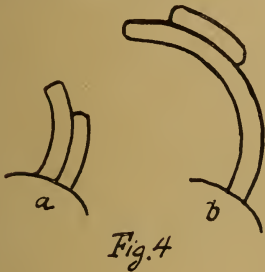


Fig. 4

wurde in der Weise ausgeführt, daß mit Hilfe eines haarfein ausgezogenen Glasfadens eine geringe Menge Ferrizyankalium mit den Fäden zur Reaktion gebracht wurde. Es zeigte sich dabei, daß der Niederschlag von Turnbullsblau ausblieb, daß aber die erwartete Reaktion sofort einsetzte, wenn dem Fadenmaterial etwas mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuertes Wasser zugeführt wird. Es kann auch aus anderen Gründen kein Zweifel bestehen, daß die Fäden in der Tat aus Ferrohydrat bestehen. Denn es zeigt sich insbesondere beim Zerfall der Fäden infolge von Temperaturniedrigung, daß sie aus einer äußerst viskösen Masse besteht, die bei ihrer Zusammenziehung zu Tröpfchenform verhältnismäßig große Massen von Ferrihydroxyd hinter sich herziehen kann. Auch kann man durch mechanische Berührung mit Hilfe einer feinen Nadel sich leicht überzeugen, daß die Fadenmasse visköse und gallertige Eigenschaften besitzt.

11. Zellbildung in Ferrohydratfäden. Manchmal kann man in den oben sogenannten nassen Fäden einen Vorgang be-

obachten, den man als Zellbildung bezeichnen kann. Dieser Vorgang scheint durch eine geringfügige Temperaturänderung bedingt zu sein und tritt wahrscheinlich nur bei ganz bestimmten Konzentrationen der den Faden ausfüllenden gallertartigen Ferrohydratlösung auf. Es zeigt sich in diesen Fällen eine völlig regelmäßige Aneinanderreihung von Zellen, die anscheinend von einer in ihren äußeren Konturen sich deutlich abhebenden Zellhaut umschlossen sind (Fig. 5). Die Zellen sind von kugelig oder ellipsoidischer Gestalt und reichen meist bis nahe an die außen völlig glatt und zylindrisch bleibende Fadenwand heran. Man kann jedoch auch Fälle beobachten, bei denen der Durchmesser der Zellen erheblich kleiner ist als der Fadendurchmesser und bei denen die Zellbegrenzung nicht allmählich übergehend, sondern völlig scharf erscheint. Die Anordnung der Zellen ist dabei, sowohl was Größe wie

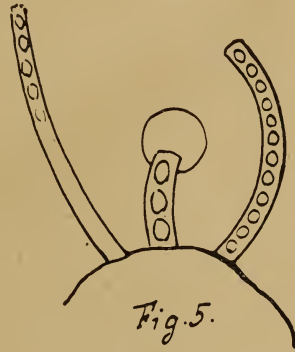


Fig. 5.

Entfernung anbetrifft, völlig regelmäßig. Man findet diese Zellbildungen nicht nur bei den eigentlichen Fäden, sondern auch bei den Stielen der unter 9 beschriebenen gestielten Tröpfchen. Diese Zellen sind außerordentlich labiler Natur und verschwinden bei geringen Temperaturänderungen sofort. Ich habe verschiedentlich diese interessanten Bildungen mikrophotographisch festzuhalten versucht, die Zellen sind aber in allen Fällen offenbar infolge der Temperaturerhöhung durch den Beleuchtungsapparat nach kurzer Beleuchtungsdauer verschwunden. Der Faden selbst blieb dabei völlig intakt. Eine eigenartige einmal beobachtete Faden- und Zellbildung ist in den Figuren 6, a—c dargestellt. Der sehr kurze und langsam in seiner Längsrichtung wachsende und deutlich längsgefurchte Ferrohydratfaden (Fig. 6a) ging dabei im Verlauf von etwa 9 Stunden unter erheblicher Querkontraktion und völliger Veränderung seiner äußeren Form

in die Form nach Fig. 6b über. Nach Verlauf von weiteren 15 Stunden hatten sich in dem Faden zwei deutlich erkennbare, völlig regelmäßige parallele Zellreihen gebildet, die auf einem am Eisenpartikel feststehenden Stiel saßen. Nach Abnahme des Deckgläschens und ganz sanftem Daraufblasen zog sich das ganze Gebilde offenbar durch die zugeführte Feuchtigkeit augenblicklich zu einem auf den

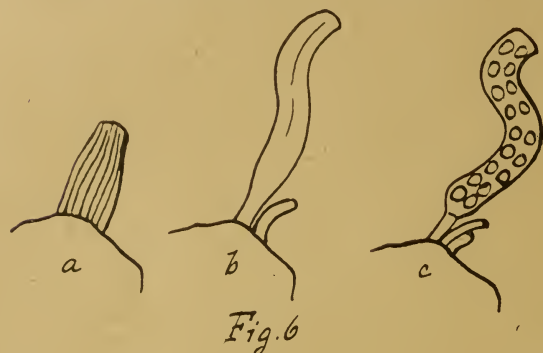


Fig. 6

Objektträger niederfallenden Flüssigkeitströpfchen zusammen. Ähnliche Vorgänge wurden mehrfach beobachtet. Die Zellbildung tritt ziemlich selten auf, ich habe aber im Verlaufe von 2 Jahren etwa 20 solcher Zellbildungen gesehen, so daß für mich an ihrer Realität kein Zweifel besteht. Wie sich diese Zellbildungen im polarisierten Lichte verhalten, habe ich nicht beobachtet.

12. Zerfall der Ferrohydratfäden. Es wurde oben angegeben, daß das Optimum der Temperatur, bei der sich die Fäden bilden, bei etwa 15°C liegt. Ich habe aber auch bei 17° und bei 13°C solche Fäden entstehen sehen. Anscheinend liegt die Sache so, daß für verschiedene Konzentrationen verschiedene Temperaturen zur Fadenbildung erforderlich sind. In allen Fällen kann man aber die Beobachtung machen, daß ein einmal gebildeter Faden nur innerhalb ganz enger Temperaturgrenzen bestehen kann. Erhöht man bei einem Faden die Temperatur um $1-2^{\circ}\text{C}$, so hat man den Eindruck, daß sich die Fadenwände auflösen. Teile des Fadens fallen ab und zerfließen zu einem Tröpfchen. (Tafel II, 16a.) Erniedrigt man die Temperatur um einige Grad, so hat man den Eindruck, daß durch Erhöhung der Oberflächenspannung sich die zylindrische Wand an vielen Stellen der Oberfläche einschnürt, es bilden sich dann die in Figur 3 und Tafel II, 15 dargestellten Formen, die zuletzt auch zu einem Auseinanderfallen des Fadens führen. Führt man Feuchtigkeit

zu, z. B. durch sanftes Anblasen des Objektträgers, so tritt gleichfalls Auflösen des Fadens oder der Fadenwand ein. Der geschilderte Einfluß der Temperatur tritt jedoch nur bei den sogenannten nassen Fäden auf. Die trockenen Fäden, erkennbar durch ihre Längsfurchung und das andere optische Verhalten, sind gegen Temperaturschwankungen unempfindlich. Ich besitze über 4 Jahre alte Präparate, die im Laufe dieser Zeit unter den vielen Schwankungen der Tages- und Jahrestemperatur, also innerhalb Temperaturunterschieden von etwa 30°C ihre Form völlig beibehalten haben. Dieses Verhalten ist verständlich unter Berücksichtigung des Umstandes, daß beim trockenen Faden der zur Auflösung notwendige Wassergehalt fehlt. Es zeigt sich jedoch bei den trockenen Fäden, daß ihre Farbe mit der Zeit von weiß oder farblos zu gelb bis rostbraun übergeht, offenbar infolge allmählicher Zuführung von Wasser. Die trockenen Fäden springen immer von den Eisenpartikelchen, an denen sie gewachsen waren, ab und liegen dann in relativ erheblichen Entfernungen um die Eisenpartikel herum. Verfolgt man die Entwicklung der abgefallenen und der aufgelösten Fäden weiter, so zeigt sich, daß sie zunächst farblose Flüssigkeitsmassen bilden, die allmählich beim Eintrocknen gelb bis rostbraun werden, also in Ferrihydrat übergehen. (Tafel II, 16b.)

13. Bewegung der Ferrohydratfäden. Läßt man rasche Temperaturänderungen nach oben oder nach unten entstehen, so sieht man an Ferrohydratfäden eine eigenartige und höchst beachtenswerte Erscheinung. Die Fäden bewegen sich. Sie drehen sich um ihren Fußpunkt, verändern ihre Krümmung, strecken sich gerade, krümmen sich nach anderen Seiten oder stürzen plötzlich unter Bildung eines Tröpfchens an der Fadenspitze in sich zusammen. Neue Fäden wachsen mit erheblicher Geschwindigkeit aus der Eisenpartikel oder aus den vorhandenen Fäden selbst hervor, sie verschlingen sich, kleben an den Berührungsstellen zusammen, brechen an einzelnen Stellen auseinander und bieten so ein höchst lebendiges Bild. Von Interesse ist dabei auch, daß die Ferrihydratbrocken oder Eisenpartikel, mit denen die Fäden in Berührung stehen, bei dieser lebhaften Fadenbewegung häufig ihre Lage verändern. Die Fäden verlaufen mit Vorliebe von einem Eisen- oder Ferrihydratpartikel nach einem in der Nähe liegenden andern. Sie schieben oder wälzen die Partikel vor sich her oder ziehen sie hinter sich nach. Häufig finden die Bewe-

gungen ruckweise statt, jedoch auch stetig nach einer Seite oder auch hin- und herpendelnd. Es darf wohl hier die Vermutung ausgesprochen werden, daß diese Fadenbewegungen in der bei Temperaturänderungen sich ändernden Löslichkeit der festen Fadenwand in der inneren Masse des Fadens ihren Grund haben. Diese Löslichkeit kann an verschiedenen Stellen des Fadens sich verschieden ändern, so daß hieraus eine Verschiedenheit der Spannung in verschiedenen Teilen der Fadenwand und damit eine Veränderung der Fadenkrümmung eintritt. Man kann Veränderungen der Fadenkrümmung oder der Lage des Fadens in längeren Zeiträumen fast immer feststellen, nur treten sie dann infolge ihrer Langsamkeit nicht so auffallend wie bei raschen Temperaturänderungen in Erscheinung.

14. Ferrohydrattröpfchen. Wie oben angegeben, zerfallen die Fäden sowohl bei Temperaturerhöhung wie bei Temperaturenniedrigung und bilden dann kleine Tröpfchen, die in mehr oder weniger regelmäßiger Anordnung auf den Objekträger niederfallen. Zeigte vorher der Faden zwischen gekreuzten Nikols Aufhellung, so tun es die Tröpfchen meist auch, sofern ihnen beim Zerfall kein Wasser, das z. B. als Niederschlag auf dem Objekträger sitzen kann, zugeführt wird. In letzterem Falle verschwindet die Aufhellung zwischen gekreuzten Nikols und das Tröpfchen unterscheidet sich optisch nicht von einem gewöhnlichen Wassertröpfchen. Es tritt jedoch meist im weiteren Verlauf eine merkwürdige Veränderung des Tröpfchens ein. Es wächst, d. h. es breitet sich aus. Die durch die Oberflächenspannung bedingte Kugelform verliert sich dabei, es bildet sich ein starker Randwulst, während sich die Mitte des Tröpfchens konkav einwölbt. Dabei zeigt diese Einwölbung eine konzentrische Faltenstruktur, wobei jede einzelne Falte punktförmige Struktur zeigt (Tafel I, 10a). Diese konzentrische Auseinanderschiebung des Tröpfchens geht manchmal soweit, daß überhaupt aus dem Innern des Tröpfchens sämtliche flüssige oder gallertige Masse verschwindet und das Tröpfchen sich zu einem geschlossenen Ring verwandelt. Tafel II, 11 und 12 zeigen solche Tröpfchen. Im polarisierten Licht können diese Tröpfchen optisch wirkungslos sein oder auch die prächtigen Farbenerscheinungen chromatischer Polarisation zeigen. Zwischen gekreuzten Nikols beobachtet springen diese kräftigen und sehr schönen Farbenerscheinungen plötzlich ins Gesichtsfeld. Die zu geschlossenen Ringen auseinander gezogenen

Tröpfchen zeigen häufig kleine knospenförmige Auswüchse und zerreißen manchmal in einzelne Teile, bei denen sich der beschriebene Vorgang wiederholen kann. Auf diese und ähnliche Weise scheint es zu kommen, daß sich allmählich weite Gebiete in der Umgebung eines ehemaligen Fadens mit solchen Tröpfchen überziehen. Die Tröpfchen wachsen und vermehren sich. Die zerfallenen Ferrohydratfäden ordnen sich nun nicht immer in Form von runden Tröpfchen an, sondern nehmen auch langgestreckte unregelmäßige Formen an (Tafel II, 11b), die ebenfalls zwischen gekreuzten Nikols die chromatischen Polarisationserscheinungen dünner Plättchen zeigen. Dabei treten auch hier deutliche Strukturen in Erscheinung, über deren Realität ich jedoch im Zweifel bin, es ist möglich, daß sie in optischen Randwirkungen ihren Grund haben. Bei allen diesen Formen kann man mit der Präpariernadel leicht feststellen, daß es sich um eine visköse gallertige Masse handelt, die eine erhebliche Dicke in Richtung der Mikroskopachse hat. Hieraus und aus den Farbenerscheinungen dünner Plättchen ist wohl der Schluß berechtigt, daß diese dünnen Plättchen aus Oberflächenmembranen, die durch Adsorptionswirkungen entstanden sein können, bestehen. Die Ferrohydrattröpfchen wandeln sich manchmal auch analog wie bei den oben sogenannten „trockenen Fäden“ in feste blättrige Gebilde von mehr oder weniger regelmäßiger rechteckiger Gestalt um. Mit der Präpariernadel kann man feststellen, daß diese rechteckigen Blätter nicht viskos sind. (Tafel II, 13 und 14). Sie zeigen im polarisierten Licht auch die Farben dünner Plättchen, sowie eine feine globulitische Struktur. Bei Zufuhr von Wasser lösen sie sich auf und können wieder die sämtlichen beschriebenen Erscheinungen der Ferrohydrattröpfchen durchmachen. Auffallend ist bei diesen Ferrohydrattröpfchen, daß sie der Einwirkung des Luftsauerstoffs anscheinend völlig widerstehen, d. h. daß die zu erwartende Ausfällung des Ferrohydrats zu Ferrihydrat nicht eintritt. Dieses Verhalten erscheint aber erklärlich, wenn man die Existenz einer festen semipermeablen Oberflächenmembran aus trockenem Ferrohydrat annimmt. Dieses Membran müßte dabei die Eigenschaft haben, daß sie endosmotisch für Sauerstoff undurchdringbar ist. Für Wasser muß diese Membran sowohl endosmotisch wie exosmotisch leicht durchdringbar sein, denn man kann leicht feststellen, daß die Tröpfchen bei Zuführung feuchter Luft an Größe zunehmen, also Wasser aufnehmen müssen, während sie an trockener Luft kleiner werden und schließlich

eintrocknen. Es scheint sowohl eine maximale wie eine minimale Konzentration zu geben, oberhalb und unterhalb welcher die Ferrohydrattröpfchen in Ferrihydrat umgewandelt werden.

Von besonderem Interesse ist, daß die Tröpfchen immer einen oder mehrere Kerne oder Vakuolen zeigen. Optisch treten bei durchscheinendem Licht diese Kerne dadurch in Erscheinung, daß bei scharfer Einstellung auf den dunklen Rand des Tröpfchens etwa in der Mitte des Tröpfchens eine oder mehrere sehr helle, meist kreisrunde Stellen erscheinen die von einem dunklen Hof umgeben sind. Bei langgestreckten Tröpfchen liegen diese Kerne zu meist an den beiden Enden und sind dann nicht kreisrund, sondern keulenförmig nach der Mitte zugespitzt. Bei tieferer Einstellung erscheinen diese Kerne dunkel mit hellem Hof. Führt man z. B. durch Anhauchen etwas Feuchtigkeit zu, so verschwinden diese Kerne sofort und das Tröpfchen zeigt wieder die optischen Merkmale des gewöhnlichen Wassertröpfchens.

15. Teilung der Ferrohydrattröpfchen durch Bildung von Querwänden. Wenn die Ferrohydratfäden durch Temperaturänderungen zerfallen, so nehmen die Bruchstücke meist die Form kleiner runder Tröpfchen an, die sich bei Vorhandensein oder nachheriger Zuführung von Wasser (durch Niederschlagsbildung) zu größeren Tröpfchen auflösen; diese Tröpfchen zeigen je nach der zugeführten Wassermenge in ihrem optischen Verhalten gegenüber gewöhnlichen Wassertröpfchen entweder gar keinen Unterschied oder eine stärkere Lichtbrechung, die sich dadurch zu erkennen gibt, daß der Tropfenrand dunkler und die Mitte des Tröpfchens heller erscheint. Zwischen gekreuzten Nikols tritt keine Aufhellung ein. Die Tröpfchen verändern jedoch mit der Zeit ihr Aussehen erheblich. Es tritt dabei eine Teilung des Tröpfchens durch Bildung von Querwänden ein. Ein rundes Tröpfchen kann z. B. durch eine gerade Querwand in zwei Teile geteilt werden. Bei Dreiteilung stoßen drei Querwände in der Mitte des Tröpfchens unter Winkeln von 120° zusammen. (Fig. 7a und b.) Viele Tröpfchen zerfallen unter Bildung von sehr vielen Querwänden in eine große Anzahl von Einzeltröpfchen, die aber ihren Gesamtzusammenhang behalten. Da die kolloiden Tröpfchen, wie unter 14 angegeben, offenbar von Membranen umschlossen sind und in ihrem Innern einen Kern oder eine Vakuole erkennen lassen, ist es

vielleicht auch erlaubt, die Tröpfchen als unorganische Zellen und die Bildung der meist simultan auftretenden Querwände als Zellteilung zu bezeichnen. Diese Teilung kann durch Temperaturänderung oder auch bei konstanter Temperatur durch Wasserverdunstung, d. h. Konzentrationserhöhung veranlaßt werden. In den Photographien (Tafel I, 8 und 9) ist eine solche Tröpfchenteilung in verschiedenen Stadien veranschaulicht. Man findet, daß die Anzahl der Teilungswände, die vermutlich auch als feste oder halbfeste Membranen anzusehen sind, je nach dem Teilungsstadium verschieden groß ist. Es können in einem bereits geteilten Tröpfchen neue Teilungswände auftreten, es können auch vorhandene Teilungswände verschwinden. Meist sind die Tröpfchen an ihren



Fig. 7.

Außenseiten stärker unterteilt als in der Mitte. Führt man bei einem geteilten Tröpfchen Feuchtigkeit zu, so verschwinden die Wände, sie lösen sich auf. Veranlaßt man darauf bei demselben Tröpfchen durch Erwärmung Wasserverdunstung, also Konzentrationserhöhung oder durch Abkühlung Verminderung der Löslichkeit, so treten wieder Querwände auf, die aber mit der Lage der früheren Wände nicht übereinstimmen. Zwischen gekreuzten Nikols treten auch hier die Erscheinungen chromatischer Polarisierung auf. In zwei zueinander senkrechten Stellungen tritt Auslöschung ein. Die Auslöschung ist meist einheitlich für das ganze Tröpfchen, jedoch löschen häufig auch Einzelgebiete des unterteilten Tröpfchens unter verschiedenen Winkelstellungen aus. Daß die gebildeten Querwände nicht etwa nur Rißbildungen (wie bei den unter 5 beschriebenen Rissen bei Ferrihydrat) sind, erkennt man bei Betrachtung der Tröpfchen im senkrechten auffallenden Lichte (Photographie Tafel I, 10). Führt man solchen Tröpfchen eine verdünnte Lösung von Ferrizyankalium zu, so tritt keine Reaktion ein. Setzt man aber gleichzeitig etwas verdünnte Salz- oder Schwefelsäure bei, so zeigt sich deutlich die Ferrosalzreaktion durch Blaufärbung. Rhodanammonium ergibt keine Rotfärbung. Man muß aus diesen Reaktionen schließen, daß die Tröpfchen in der Tat aus Ferrohydrat bestehen, das bei Säurezusatz in das

Ferrosalz übergeht und dann die typische Farb-reaktion zeigt. Ueberläßt man die Tröpfchen längere Zeit sich selbst, so gehen sie allmählich über graugrün, blauschwarz in rotbraun, d. h. in Ferrihydrat über, womit die Entwicklung des Tröpfchens ihr Ende erreicht hat.

16. Verschiedene andere Formen von Ferrohydrat. Die bisher beschriebenen Formen des Ferrohydrats traten bei Einhaltung der unter 3 genannten Versuchsbedingungen mit großer Regelmäßigkeit auf. Insbesondere sind die Fäden und die gestielten Tröpfchen, ebenso wie die Zerfallsformen der Fäden so häufige Erscheinungen, daß ihre fortgesetzte und für die Untersuchung ausreichende Beobachtung möglich war. Es finden sich jedoch auch andere Formen, die mir nur einige wenige Male zu Gesicht gekommen sind, die ich aber doch erwähnen möchte, weil sie vielleicht anderen Beobachtern auch auffallen werden. Man findet mitunter, insbesondere bei älteren Präparaten, eigenartige längsgestreifte Fasern, die im Gegensatz zu den beschriebenen Ferrohydratfäden nicht an den Eisenpartikeln angewachsen sind und un-
stetig gekrümmt und unregelmäßig im Raum verlaufende Formen besitzen. Auch haben sie im allgemeinen erheblich größere Dimensionen. Diese Fasern haben zumeist eine scharf ausgeprägte Spitze und eine stumpfe Basis, an der gewöhnlich ein kleines braunes Bröckchen (vermutlich Ferrihydrat) sitzt. Ich hielt diese Fasern ursprünglich für organische Fasern, die zufällig auf den Objektträger geraten waren, insbesondere da sie im polarisierten Licht auch die Polarisationserscheinungen der organischen Fasern zeigten. Bei längerer Beobachtung einer solchen Faser fiel mir jedoch auf, daß ihre Farbe von einem Ende anfangend allmählich von farblos in gelb bis braun überging. Hierdurch aufmerksam gemacht, habe ich in der Folge bei einigen solchen Fasern folgende Feststellungen gemacht. Bei Zuführung von destilliertem Wasser löst sie sich entweder vollständig oder teilweise z. B. an der Spitze auf. Die Faser kann also nicht aus organischer Substanz bestehen, denn organische Fasern sind in Wasser unlöslich. Die Ferrosalzprobe ergibt bei Zuführung einer verdünnten Lösung von Ferrizyankalium ebenfalls Auflösung der Faser und bei darauffolgendem Salzsäurezusatz einen blauen Niederschlag. Bei den Fasern, die sich nicht vollständig auflösen, zeigen die Reste der Fasern bei Zusatz von Ferrizyankalium + Säure deutliche Blaufärbung. Ich schließe aus diesem Verhalten, daß die Fasern aus Ferrohydrat bestehen, das

mit der Zeit in Ferrihydrat übergeht und dadurch unlöslich wird. Diese Fasern zeigen nun eine höchst beachtenswerte Eigenschaft. Sie reagieren auf die geringsten Temperaturänderungen durch Bewegung. Wenn man bei abgenommenem Deckgläschen auf den Objektträger bläst, nehmen Teile der Faser eine Bewegung an, die, wie man sofort erkennt, einen ganz anderen Rhythmus hat als die durch das Blasen hervorgebrachte Luftströmung und die auch anhält, wenn der Luftstrom bereits aufgehört hat. Die Bewegung besteht in einer Verkrümmung insbesondere der Fadenenden, einer Streckung des Fadens oder einer Verdrehung, die sich rhythmisch hin- und hergehend wiederholt, wenn auch die äußere Ursache, das Daraufblasen bereits aufgehört hat. Man könnte die Ursache dieser Bewegungen auf die Aufnahme von Feuchtigkeit, d. h. Quellung und Entquellung zurückführen, findet jedoch, daß die Bewegungen auch eintreten, wenn man bei aufgedecktem Deckgläschen z. B. eine erhitzte Metallnadel an den Objektträger herab-
bringt. Die Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen geht bei jüngeren Fasern so weit, daß es genügt, mit den Fingerspitzen neben dem Objektiv auf das Deckgläschen zu fassen, um sofort eine lebhafte schlängelnde Bewegung der Faser auszulösen. Die Bewegungen sind manchmal so ausgiebig und lebhaft, daß sie eine Ortsveränderung der ganzen Faser zur Folge haben. Wie diese Fasern entstehen, insbesondere ob sie aus zerfallenen Ferrohydratfäden oder aus den Eisenpartikeln selbst hervorgehen, konnte ich bisher nicht feststellen.

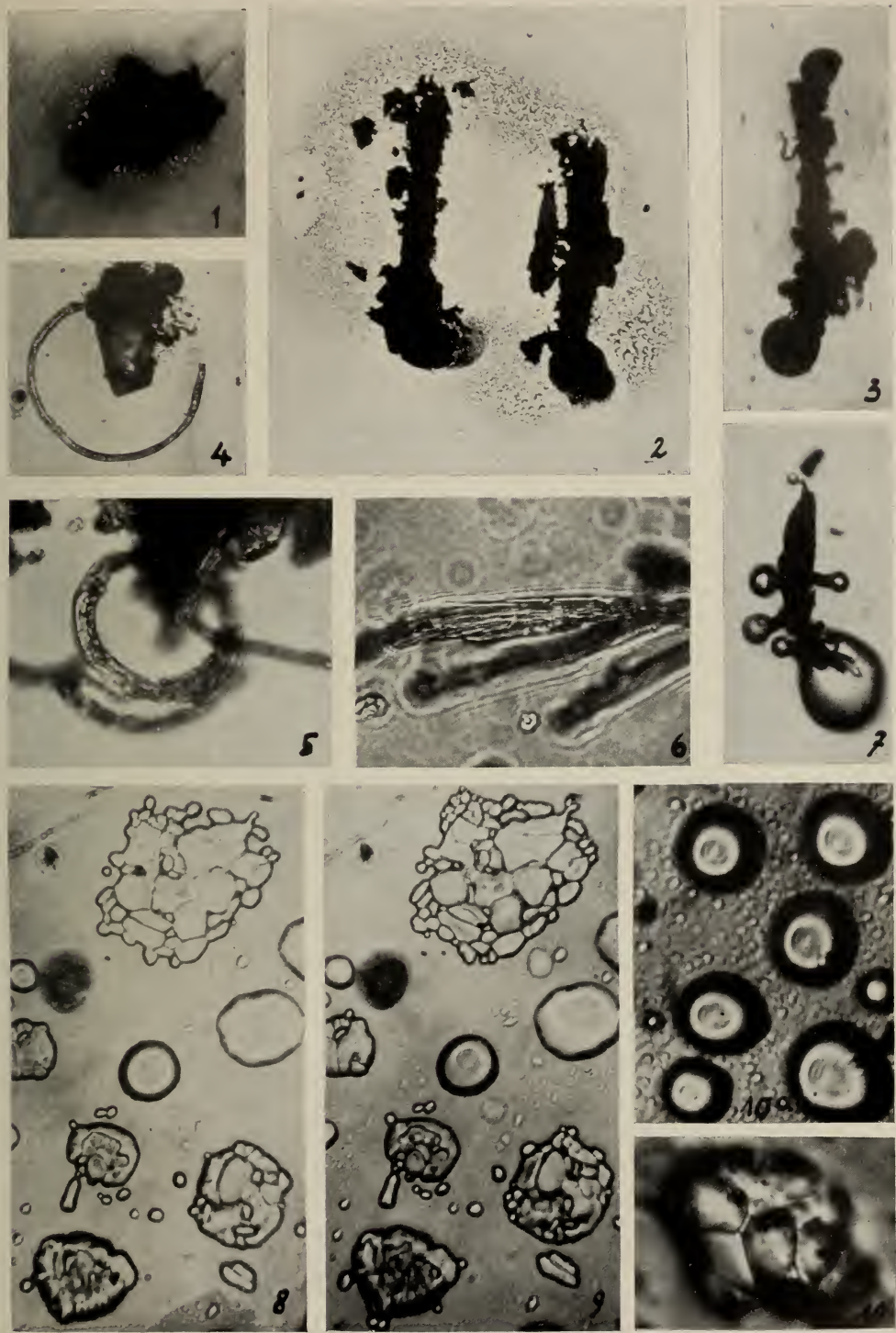
Eine andere Form von Ferrohydratfäden, die aber sehr selten auftritt, ist die schraubenförmige. Diese Fäden wachsen ebenso wie die unter 10 beschriebenen Ferrohydratfäden aus den Eisenpartikeln hervor und sind wie jene glasklar. Als Beispiel sei ein Faden angeführt, der bei einer Stärke von etwa 2μ eine Schraubenlinie von $6-8\mu$ Durchmesser und ebensolcher Steigung bei etwa 120μ Länge bildete. Auch schraubenförmig gewundene Bänder sind mir einige Male begegnet, ohne daß es mir jedoch möglich gewesen wäre, sie näher zu untersuchen.

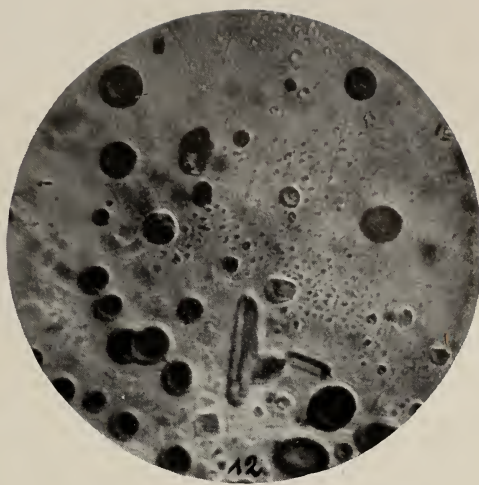
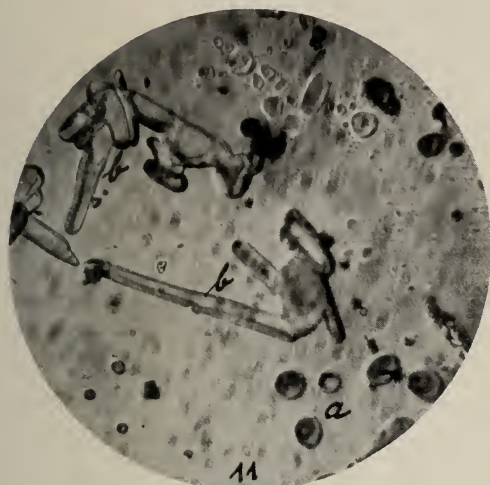
Schließlich müssen noch einige Formen erwähnt werden, die wegen ihrer Abweichung von bekannten kristallinen oder kristallitischen Bildungen Aufmerksamkeit erregen. Man findet mitunter dünne Plättchen von rhombischer, hexagonaler, kreisförmiger und elliptischer Form, die meist in der Mitte ein Loch haben. Auch kreis-

förmige Plättchen mit diametral gegenüberliegenden Segmentabschnitten sind mir begegnet. Diese Plättchen zeigen zwischen gekreuzten Nikols sämtlich die Erscheinungen chromatischer Polarisation. Ich kann nur die Vermutung aussprechen, daß auch diese Plättchen aus Ferrohydrat bestehen, weil sie sich an Stellen, wo vorher Ferrohydratfäden waren, befanden. Eine Untersuchung dieser Plättchen konnte ich bei ihrem seltenen Auftreten nicht durchführen.

17. S c h l u ß. Die beschriebenen Gestaltungserscheinungen und Gestaltungsprozesse, die beim Rosten kleiner Eisenteilchen an feuchter Luft bei Gegenwart von lösenden Dämpfen bei bestimmten Temperaturen auftreten, sind in erster Linie an die Entstehung von Ferrohydrat gebunden. Man kann nicht leugnen, daß diese kolloide Substanz Formen und formbildende Prozesse zeigt, die in hohem Grade an bekannte gleichartige Erscheinungen in der organischen Natur anklingen: Es entstehen unstarre Fäden, die wie organische Fasern wachsen, die durch äußere Reize (Temperaturänderungen) ihre Form ändern und sich bewegen. Sie zeigen unter gewissen Bedingungen Zellbildungen, deren äußere Form und Anordnung organischen Zellfäden entspricht. Tröpfchen von in Wasser gelöstem Ferrohydrat haben Merkmale, die sonst nur organischen Zellen zukommen. Sie zeigen eine umschließende feste oder halbfeste semipermeable Membran oder Zellhaut, eine an diese anliegende Kolloidschicht und eine Vakuole oder Kern. Diese Tröpfchen wachsen, breiten sich aus und teilen sich ganz ähnlich wie bei der organischen Zellteilung durch simultan aufspringende Querwände oder Membranen. Die bisherigen Beobachtungen reichen allerdings nicht aus, um zu beurteilen, ob diese Ähnlichkeiten nur äußerliche Erscheinungsformen sind oder ob sie eine weitergehende und tiefere Uebereinstimmung mit organischen Vorgängen haben. Aber sie dürften ausreichend sein und Veranlassung bieten, daß sich berufene Kreise mit diesen Fragen beschäftigen. Insbesondere scheint mir eine kritische Vergleichung der beschriebenen Ferrohydratfäden und Ferrohydratfasern mit jenen bekannten Organismen, die unter der Gattung der Eisenbakterien zusammengefaßt werden, von Interesse zu sein. Diese Fadenbakterien, die mitunter als Rostbildungen in unseren Wasserleitungen in großen Mengen auftreten, zeigen in der Tat, sowohl was Form wie Material betrifft, so merkwürdige Uebereinstimmungen mit den beschriebenen Fäden, daß sich ein Vergleich mit diesen unmittelbar aufdrängt. So zeigt z. B. die ge-

wöhnliche und weit verbreitete Okerbakterie „Chlamydothrix“ oder „Leptothrix ochracea“ ihrer Form und Größe nach, soweit ich zu beurteilen vermag, weitgehende Uebereinstimmung mit den unter 10 beschriebenen Ferrohydratfäden. Die leeren Scheiden dieser Bakterien, die mitunter die Hauptmasse unserer Raseneisenerze bilden, sind von den zu Ferrihydrat oxydierten sogenannten trockenen Fäden gar nicht zu unterscheiden. Die „Crenothrix polyspora Cohn“, die häufig mehrere Zellreihen besitzt, läßt sich in dieser Hinsicht in Parallele mit den unter 11 beschriebenen Ferrohydratzellfäden setzen. Die schraubenförmige Eisenbakterie „Gallionella ferruginea“ zeigt Formverwandtschaft mit den unter 16 Absatz 2 beschriebenen schraubenförmigen Ferrohydratfäden. Das in den Scheiden der Eisenbakterien abgelagerte Ferrohydrat wird ebenso wie bei den beschriebenen „trockenen“ Ferrohydratfäden allmählich zu Ferrihydrat oxydiert. Ein wesentlicher Unterschied fällt jedoch sofort in die Augen. Die Eisenbakterien leben ausschließlich im Wasser, während die Ferrohydratfäden durch Wasser sofort aufgelöst werden. Es entsteht hier aber die bedeutsame Frage, ob nicht die formbildenden Kräfte, die in beiden Fällen aus gleichem Material (Ferrohydrat) gleiche Formen (Fäden und Zellfäden) erzeugen, in Beziehung zueinander stehen. Es entsteht die Frage, ob bei der Eisenbakterie die organische Substanz, das Plasma, vielleicht ähnlich wie ein Schutzkolloid in der Weise wirkt, daß es die Auflösung des als Gel ausgefallenen Ferrohydrats verhindert. Winogradsky hat dem Ferrohydrat und dem in seinem Uebergang zu Ferrihydrat liegenden Oxydationsprozeß die lebenerhaltenden Bedingungen dieser Bakterien zugeschrieben; andere Autoren haben die Eisenbakterien als prototrophe Organismen, d. h. als solche bezeichnet, die zu ihrem Gedeihen organischer Substanz nicht bedürfen. Im Gegensatz hierzu hat Molisch behauptet, daß umgekehrt die Eisenbakterie ganz oder nahezu ganz ohne Eisen zu gedeihen vermag. Dies alles sind Fragen, auf welche vielleicht die ohne jegliche organische Substanz entstehenden Ferrohydratfäden ein neues Licht zu werfen geeignet sind. Von diesen Spezialfragen abgesehen, scheint aber auch der ganze Komplex der beschriebenen Formen einen allgemeinen so deutlichen Hinweis ins organische Gebiet zu enthalten, daß ein genaueres Studium dieser Erscheinungen vielleicht zu weitergehenden allgemeinen Erkenntnissen des Zusammenhanges zwischen dem Unorganischen und dem Organischen führen wird.





Erklärung zu den Tafeln I und II.

Tafel I.

1. Eisenpartikel mit beiderseitiger Niederschlagsbildung aus Säuredämpfe enthaltender Atmosphäre. $V = 80$.
2. Niederschlagsbildung bei zwei parallel liegenden Eisenstäbchen mit starker Rostbildung. $V = 80$.
3. Rostbildung an zylindrischen Eisenstäbchen an den Enden stärker als in der Mitte. $V = 60$.
4. Kreisförmiger Ferrohydratfaden mit Längsstruktur; war ursprünglich an beiden Enden mit dem Eisen teilchen verwachsen. $V = 120$.
5. Ferrohydratfaden, trocken. Oberfläche geschrumpft. Längsstruktur erkennbar. $V = 600$.
6. Ferrohydrateinzelfäden nebeneinanderliegend. $V = 600$.
7. Gestielte Tröpfchen; starke Niederschlagsbildung am unteren Ende der langgestreckten Eisenpartikel. $V = 200$.
8. Ferrohydrattröpfchen geteilt durch viele Querwände (zeigen im polarisierten Licht chromatische Polarisation). $V = 500$.

9. Desgl. mit vermehrter Teilung. $V = 500$.
10. Geteiltes Ferrohydrattröpfchen in senkrecht auffallendem Licht. $V = 1500$.
- 10a. Ferrohydrattröpfchen mit starkem Randwulst und konzentrischer Faltenstruktur. $V = 600$.

Tafel II.

- 11a. Ferrohydrattröpfchen mit Randwulst oder ringförmig.
- b. Ferrohydrattröpfchen, unregelmäßige längliche Formen. $V = 400$.
12. Ferrohydrattröpfchen mit Randwulst bei eingeschaltetem Polarisator. Innenflächen blaßrot, erscheinen in der Photographie schwarz. $V = 600$.
13. Dünne Plättchen aus Ferrohydrat mit globulitischer Struktur. $V = 600$.
14. Desgl. zwischen gekreuzten Nikols; chromatische Polarisation. $V = 600$.
15. Ferrohydratfaden zerfallend. Fadenende abgefallen zeigt Bildung von Zellreihen. $V = 100$.
16. Zerfallene Ferrohydratfäden:
 - a) in Form farbloser Tröpfchen,
 - b) zu Ferrihydrat oxydiert. $V = 150$.

Die Gerinnungserscheinungen in Gelatine-Chlornatriumlösungen.

Von W. Moeller (Hamburg).

(Eingegangen am 7. Januar 1921.)

Versetzt man eine Gelatinelösung von beliebiger Konzentration, die mit Chlornatrium vollständig gesättigt ist, mit Spuren irgendeiner Säure, so treten Erscheinungen auf, die nicht mit denjenigen einer gewöhnlichen Ausflockung identisch sind. Der Vorgang ähnelt vielmehr demjenigen, wie er bei der Gerinnung des Faserstoffes des Blutes unter gewissen Umständen stattfindet. Es liegen bisher keine Untersuchungen darüber vor, welche Rolle der Dissoziationsgrad der verwendeten Säuren, bzw. die Wasserstoffionenkonzentration bei diesen Gerinnungserscheinungen in gesättigten Chlornatriumlösungen spielt und ferner welche Menge der Trockensubstanz der Gelatine an diesen Gerinnungserscheinungen beteiligt ist. Es war die Möglichkeit zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen die Gelatine quantitativ der Gerinnung fähig ist, oder doch wenigstens bis zu einem gewissen Maximum der Gerinnung unterworfen werden kann. Es war ferner die Frage von Interesse, welche Erscheinungen neben der Gerinnung mit Bezug auf die zweifellos eintretenden Adsorptionsvorgänge nebenher verlaufen, d. h. wieviel Säure von dem geronnenen Anteil der Gelatine und wieviel von dem nicht geronnenen Anteil gebunden wird. Ferner war es notwendig, auch über den Zeitfaktor mit Bezug auf diese Erscheinungen näheres festzustellen. Es ist ja bekannt, daß der zeitliche Verlauf der Gerinnung

bei den der Gerinnung fähigen Bestandteilen biologischer Flüssigkeiten außerordentlich verschieden ist. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß neben den Vorgängen der Adsorption zwischen den geronnenen und nicht geronnenen Anteilen in Verbindung mit den Wasserstoffionen hydrolytische Spaltungen des geronnenen Anteiles durch die Wasserstoffionen eintreten, die den Vorgang der Gerinnung innerhalb einer gewissen Zeit reversibel machen. Ueber einige dieser vielen Fragen sollen die vorliegenden Untersuchungen Aufschluß geben.

Experimenteller Teil.

Die verwendeten Gelatinelösungen wurden für alle Versuche auf ca. 2 Proz. eingestellt und hiervon jedesmal 500 ccm verwendet. Die Sättigung mit Chlornatrium geschah sorgfältig bei einer bestimmten Temperatur durch tagelanges Stehenlassen der Gelatinelösung mit einem Ueberschuß von Chlornatrium. Von diesen Lösungen wurden dann für jeden Versuch 500 ccm abgemessen, nachdem zuvor in der gesamten verwendeten Gelatinelösung der genaue Gehalt an trockener Gelatinesubstanz bestimmt war. Die Bestimmung der Gelatine-trockensubstanz geschah mit Hilfe von Stickstoffbestimmungen nach Kjeldall. Zu diesem Zwecke wurde einmal der Stickstoffgehalt der Trockensubstanz der verwendeten Gelatinelösung vor dem Lösen in der Chlornatriumlösung und

dann der Stickstoffgehalt in einer abgemessenen Menge dieser Lösung bestimmt und aus dem Stickstoffgehalt die darin befindliche trockene Gelatinemenge berechnet. Die Bestimmung des Chlornatriums in der Gelatinelösung bei vollständiger Sättigung einer zweiprozentigen Gelatinelösung wurde nicht ausgeführt, da diese Bestimmungen für die vorliegenden Untersuchungen zunächst nicht von Interesse waren. Es wurde ja, wie schon bereits bemerkt, bei allen Versuchsserien in vollständig mit Natriumchlorid gesättigten Lösungen gearbeitet, so daß also mit einer Konstanten mit Bezug auf Chlornatriumgehalt zu rechnen war, soweit es die Gelatinelösung betrifft. Um eine vollständige Sättigung bei den Zeitversuchen sicherzustellen, muß stets mit einem Ueberschuß an festem Chlornatrium in der Lösung gearbeitet werden.

Mit Bezug auf die zur Hervorbringung der Gerinnungserscheinungen verwendeten Säuren und Säuremengen ist zu bemerken, daß Salzsäure und Essigsäure in verschiedenen Stärken zur Verwendung kamen, und zwar $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{10}$. Diese Lösungen wurden ebenfalls vollständig mit Chlornatrium gesättigt, indem die auf die ungefähr oben angegebenen Stärken eingestellten Säurelösungen bei einer bestimmten Temperatur von etwa 20° mit überschüssigem Chlornatrium mehrere Tage stehen gelassen wurden, bis nichts mehr von dem Chlornatrium aufgenommen wurde. Nach geschehener vollständiger Sättigung mit Chlornatrium wurden die Säuren von den drei verschiedenen Stärken titrimetrisch nochmals genau auf Gehalt der betreffenden Säuren untersucht und sind diese Gehalte in den folgenden Zusammenstellungen in den betreffenden Tabellen nochmals genau angeführt. Dabei ist zu bemerken, daß die angegebenen Einstellungen der Säuren sich auf die Säurelösungen vor dem Zusammenmischen mit den Gelatinelösungen beziehen. Nach dem Zusammenmischen mit 500 ccm Gelatinelösung und je 500 ccm der verwendeten Säurelösungen vermindert sich selbstverständlich der Gehalt der Gesamtlösung an Säure genau um die Hälfte. Die am Kopfe der Tabellen angeführten Säuregehalte sind schon umgerechnet auf diejenige Säuremenge, die in 1 Liter der Mischungsflüssigkeiten vorhanden sein müßten, falls keine Veränderung durch die Einwirkung der Gelatine eingetreten wäre. Diese Ziffern wurden der Berechnung bei den Adsorptionswerten der Säure in den folgenden Tabellen zugrunde gelegt.

Bei jedem einzelnen Versuch wurden 500 ccm der nach den obigen Angaben hergestellten Gelatinelösung und 500 ccm der betreffenden Säure jedesmal in den drei verschiedenen Stärken gleichzeitig in einen Kolben zusammengegossen. Die betreffenden 500 ccm der zusammenzugießenden Lösungen wurden genau abgemessen, so daß also stets in den zusammengegossenen Mischungen genau das Volum von 1 Liter vorlag. Jede dieser drei Mischungen der Gelatinelösung und Säure in den drei Stärken wurde je nach Art der Säure unterschiedlich mit Bezug auf Anzahl und Zeitintervallen der Untersuchung der Serien behandelt. Es war vorauszusehen, daß die verwendeten Säuren, Essigsäure und Salzsäure, sich bei diesen Versuchen, wie es ja auch schon auf Grund der Adsorptionsercheinungen mit Gelatine hervorgehen scheint, auch völlig verschieden verhalten würden. Bei den Salzsäureversuchen wurde folgendermaßen verfahren: Für jede der drei Säurekonzentrationen wurden fünf einzelne Proben als Stichproben zur Untersuchung nach den Zeitintervallen von 1 Stunde, 6 Stunden, 24 Stunden, 3 Tagen und 8 Tagen angesetzt. Bei den Essigsäureversuchen wurden nur vier Proben für jede einzelne Säurekonzentration für die Zeitintervallen von 10 Minuten, 1 Stunde, 6 Stunden und 3 Tagen angesetzt und untersucht. Der Grund, weshalb bei den Essigsäureversuchen die Zeitintervallen kürzer gewählt wurden, lag für mich darin, daß die Wirkung der Essigsäure von mir von Anfang an anders eingeschätzt wurde, wie die Salzsäure, und das bestätigte sich auch. —

Das Verfahren der Untersuchung nach geschehener Zusammenmischung der einzelnen Säurekonzentrationen mit den Gelatinelösungen geschah in der Weise, daß die Lösungen nach den angegebenen Zeitintervallen der dafür angesetzten Stichproben durch einfache Faltenfilter filtriert wurden, ohne irgendwelche Zumischung von Filtrationsmitteln, wie etwa Kaolin. Es handelte sich für mich lediglich darum, die tatsächlich geronnenen Anteile innerhalb der jeweiligen Zeitintervallen zu erfassen. Die Filtration ging auch ohne Schwierigkeiten vor sich, da fast durchweg die entstandenen Ausscheidungen in den Gemischen eine faserige, fast fibrillenartige Masse darstellten, die nicht im geringsten Ähnlichkeit etwa mit Ausfällungen und Ausflockungen zu haben schienen. Es handelte sich vielmehr um fibrillenartige Körper, die sich außerordentlich leicht durch Filter von der fast kristallklaren Lösung ohne

irgendwelche Hilfsmittel abfiltrieren ließen. Die Untersuchung der Lösung nach dem Filtrieren geschah nach zweierlei Richtung hin. Einmal wurde ein aliquoter Teil mit Bezug auf den Säuregehalt titriert, und zwar bei den Salzsäureversuchen nach zweierlei Richtung hin, mit Methylorange und Phenolphthalein. Das andere Mal wurde eine aliquote Menge nach der Kjeldall-Methode auf Stickstoff untersucht, und aus der daraus berechneten Trockensubstanz nach Abzug von der Gesamtmenge der angewandten Gelatine in der Lösung die Menge der geronnenen Gelatine in Prozenten auf angewandte Trockensubstanz der Gelatine berechnet. Die Berechnung der titrimetrisch gefundenen Säurewerte geschah in ähnlicher Weise, indem aus der Differenz der vor dem Zusammenmischen befindlichen Säure minus der Säure nach dem Zusammenmischen im Filtrat die adsorbierte Menge in Prozenten auf geronnene Gelatine berechnet wurde. Ferner wurden auch die Prozente der adsorbierten Säure, bezogen auf angewandte Säuremenge, berechnet. —

a) Gelatine- + Salzsäurelösungen mit Chlornatrium gesättigt.

Die Resultate der Versuche mit Salzsäurelösungen und Gelatine, gesättigt mit Chlornatrium, sind in Tabelle I zusammengestellt. Es sind dabei die drei Serien der $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{10}$ n Salzsäurelösungen getrennt zu betrachten. Bei allen drei Serien zeigen sich innerhalb der Zeitintervallen von 1 bis 24 Stunden eine fast genau konstante Ziffer der Prozentzahl für die geronnene Menge der Gelatine. Jedoch nach 3 Tagen tritt eine Erhöhung noch um etwa 3 Proz. ein und nach 8 Tagen sinkt diese Ziffer aber ganz erheblich und besonders bei der höchsten Konzentration der Säure von $\frac{1}{10}$ n unter die Ziffer der einstündigen Gerinnungszahl. Es ergibt sich aus diesen Versuchen mit Bezug auf die Gesetzmäßigkeit der Gerinnungserscheinungen, daß eine Säurekonzentration von $\frac{1}{100}$ n HCl nicht ausreicht, um die vollständige Gerinnung herbeizuführen, sondern erst bei einer Konzentration von $\frac{1}{20}$ n HCl tritt das Maximum der Gerinnung ein, da bei weiterer Steigerung der Konzentration der Säure um das Doppelte, nämlich auf $\frac{1}{10}$ n HCl die Gerinnung nicht weiter steigt, sondern fast konstant bleibt. Bei noch weiterer Steigerung der Konzentration der Säure würde zweifellos wiederum eine Erniedrigung der Gerinnungszahlen eintreten, wie aus den

weiter unten folgenden Essigsäureversuchen zu schließen ist. Das Maximum der Gerinnung der Gelatine in mit Chlornatrium gesättigter Lösung durch Salzsäure liegt demnach mit großer Wahrscheinlichkeit bei einer Säurestärke von $\frac{1}{20}$ n HCl nach etwa dreitägiger Einwirkung.

Von Interesse sind ebenfalls die Adsorptionswerte, bezogen auf die geronnene Gelatinemenge. Dabei ergibt sich eine Steigerung der Adsorptionswerte mit der Konzentration der Säurelösung, jedoch scheint der Zeitfaktor bei allen drei Versuchsserien keine wesentliche Rolle zu spielen, da die für alle drei Versuchsserien erhaltenen Adsorptionswerte innerhalb der verschiedenen Zeiträume nur ganz wenig schwanken.

b) Gelatine- + Essigsäurelösungen mit Chlornatrium gesättigt.

Ein abweichendes Bild zeigen die mit Essigsäure als Gerinnungsmittel erhaltenen Versuchsergebnisse, die in Tabelle II zusammengestellt sind. Die Versuchsserie mit $\frac{1}{100}$ n Essigsäure ergab zunächst außerordentlich niedrige Gerinnungswerte, die $\frac{1}{20}$ n Essigsäure schon bedeutend höhere Ziffern, jedoch noch nicht annähernd so hoch, wie mit Salzsäurelösungen. Die $\frac{1}{10}$ n Essigsäurelösung ergab nunmehr Gerinnungswerte, die fast durchweg innerhalb der verschiedenen Zeitintervallen eine konstante Ziffer ergeben. Jedoch war der Unterschied der Gerinnungswerte zwischen der $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{10}$ n Essigsäurelösung so groß, daß die Annahme berechtigt war, daß bei weiterer Erhöhung der Konzentration der Essigsäurelösung auch eine Erhöhung der Gerinnungswerte eintreten würde. Diese Vermutung bestätigte sich aber nicht, sondern es trat gerade das Umgekehrte ein, nämlich eine Erniedrigung der Gerinnungswerte, wie aus der Zusammenstellung in der Tabelle III hervorgeht. Es sind darin noch zwei weitere Versuchsserien mit Essigsäure, aber weit stärkeren Konzentrationen, nämlich $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{1}$ n bzw. der halben Verdünnung ausgeführt, die aber zu ganz abweichenden Resultaten führten. Die Gerinnungsziffern zeigen bei diesen beiden Konzentrationen fast durchweg die gleichen Zahlen, von etwa 81 Proz., woraus hervorgeht, daß das Maximum der Gerinnung weit überschritten ist und wahrscheinlich zwischen $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{5}$ n Essigsäure liegt. Demnach scheint sich tatsächlich die schon bei den Salzsäureversuchen auf Grund der bei zwei Konzentrationen erhaltenen Konstanz der Gerinnungswerte ausgesprochene Vermutung zu

Tabelle I.

Einwirkung von verdünnten HCl-Lösungen auf Gelatinelösungen. (Sämtliche Lösungen mit NaCl gesättigt.)

Gehalt der Gelatinelösung: 500 ccm der angew. Lösung enthielten 9,8420 g wasserfreie Gelatine (ca. zweiprozentig).

Stärke der Säurelösung: I. $\frac{1}{100}n$ a) Methylor. 50 ccm = 9,65 ccm $\frac{1}{10}NaOH$ = 0,035223 g HCl

b) Phenolphth. 50 " = 10,05 " $\frac{1}{10}$ " = 0,03668 g "

II. $\frac{1}{20}n$ a) 50 " = 50,02 " $\frac{1}{10}$ " = 0,18257 g "

b) 50 " = 51,30 " $\frac{1}{10}$ " = 0,18725 g "

III. $\frac{1}{10}n$ a) 50 " = 101,25 " $\frac{1}{10}$ " = 0,36955 g "

b) 50 " = 103,10 " $\frac{1}{10}$ " = 0,37632 g "

Ein- wirkungs- dauer	g Gelatine in		Demnach geronnene Gelatine in g	= Proz.	ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = g HCl in a) Methylor., b) Phenolphth.		= Differenz (verbr.) ccm $\frac{1}{10}$ HCl	g HCl	= Proz. HCl bezogen auf :		
	50 ccm angewandte Lösung	1000 ccm Filtrat			500 ccm angewandte Lösung	1000 ccm Filtrat			geronnene Gelatine in Proz.	angewandte g HCl in Proz.	
Ansatzmenge: 500 ccm ca. zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{50}$ n HCl (= $\frac{1}{100}$ n in 1000 ccm)											
1 Stunde	9,8420	1,5700	8,2720	84,05	a) 96,50 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = 0,35223 g	a) 14,00 = 0,05110	82,50	0,30113	3,64	85,49	
6 Stunden	9,8420	1,5619	8,2801	84,13		b) 20,00 = 0,0730	80,50	0,2938	3,55	80,10	
24 Stunden	9,8420	1,5538	8,2882	84,21	b) 100,50 ccm = 0,36683 g	a) 8,00 = 0,02920	88,50	0,3230	3,90	91,70	
						b) 22,50 = 0,08213	78,50	0,2847	3,43	77,62	
3 Tage	9,8420	1,0132	8,8288	89,71		a) 10,00 = 0,03650	86,50	0,3157	3,81	89,63	
						b) 20,00 = 0,07300	80,50	0,2938	3,55	80,10	
8 Tage	9,8420	1,4728	8,3692	85,04		a) 11,00 = 0,04015	85,50	0,31208	3,54	88,61	
						b) 23,00 = 0,08395	77,50	0,2829	3,20	77,13	
						a) 14,00 = 0,05110	82,50	0,30113	3,60	85,49	
						b) 23,00 = 0,08395	77,50	0,28285	3,38	77,15	

Ansatzmenge: 500 ccm ca. zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{10}$ HCl (= $\frac{1}{20}$ n in 1000 ccm)

1 Stunde	9,8420	0,9873	8,8547	89,96	a) 392,50 = 1,4326 b) 408,00 = 1,4892 500,2 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = 1,4235 b) 401,5 = 1,4655 HCl	107,7	0,3931	4,44	21,53
6 Stunden	9,8420	0,9711	8,8709	90,13			0,3833	4,33	20,47
24 Stunden	9,8420	1,0200	8,8220	89,64	b) 410,0 = 1,4272 513,0 ccm = 1,4965 HCl	111,5	0,4022	4,53	22,03
3 Tage	9,8420	0,9879	9,1541	93,01			0,4070	4,59	21,74
8 Tage	9,8420	0,9549	8,8871	90,30			0,3985	4,52	21,83
							0,3760	4,26	20,08
							0,3985	4,35	21,83
							0,3687	4,03	19,69
							0,3913	4,40	21,43
							0,3760	4,23	20,08

Ansatzmenge: 500 ccm ca. zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{50}$ n HCl (= $\frac{1}{10}$ n in 1000 ccm)

1 Stunde	9,8420	1,0200	8,8220	89,64	a) 900,0 = 3,2849 b) 922,0 = 3,3653 1012,50 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = 3,2484 b) 910,0 = 3,3214 HCl	112,5	0,4108	4,66	11,12
3 Stunden	9,8420	1,0200	8,8220	89,64			0,3979	4,51	10,57
24 Stunden	9,8420	0,9873	8,8547	89,97			0,4473	5,07	12,10
3 Tage	9,8420	0,6636	9,1784	93,26	b) 918,0 = 3,2667 1031,0 ccm = 3,3434 HCl	121,0	0,4418	5,01	11,74
8 Tage	9,8420	1,3757	8,4663	86,02			0,4290	4,85	11,61
							0,4198	4,74	11,16
							0,4472	4,87	12,10
							0,4125	4,49	10,93
							0,4290	5,07	11,61
							0,4016	4,74	10,67

Tabelle II.

Einwirkung von verdünnten CH_3COOH -Lösungen auf Gelatinelösung. (Sämtliche Lösungen mit NaCl gesättigt.)

Gehalt der Gelatinelösung: 500 ccm der angewandten Lösung enthielten 9,7110 g wasserfreie Gelatine (ca. zweiprozentig).
 Stärke der Säurelösung: I. $\frac{1}{100}$ n Ind.-Lakmus: 100 ccm = 20 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH = 0,1200 g CH_3COOH
 II. $\frac{1}{20}$ n " " = 98,50 " " = 0,5910 g " "
 III. $\frac{1}{10}$ n " " = 197,0 " " = 1,1820 g " "

Ein- wirkungs- dauer	g Gelatine in		Demnach geronnene Gelatine in g	= Proz.	ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = g CH_3COOH in 500 ccm angewandte Lösung	= Differenz (verbr.) ccm $\frac{1}{10}$ CH_3COOH	CH_3COOH g in 1000 ccm	= Proz. bezogen auf:	
	500 ccm angewandte Lösung	1000 ccm Filtrat						geronnene Gelatine in Proz.	angewandte g CH_3COOH in Proz.
Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{50}$ n CH_3COOH (= $\frac{1}{100}$ n in 1000 ccm)									
10 Minuten	9,7110	5,2116	4,4994	46,33	100 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = 0,6000 g CH_3COOH	82,00 = 0,4920	0,1080	2,40	18,00
1 Stunde	9,7110	4,7058	5,0052	51,54		86,00 = 0,5160	0,0840	1,68	14,00
6 Stunden	9,7110	4,7746	4,9364	50,83		83,00 = 0,4980	0,1020	2,07	17,00
3 Tage	9,7110	4,9769	4,7341	48,75		84,00 = 0,5040	0,0960	2,03	16,00
Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{10}$ n CH_3COOH (= $\frac{1}{20}$ n in 1000 ccm)									
10 Minuten	9,7110	2,2173	7,4947	77,17	492,5 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = 2,9550 g CH_3COOH	430,0 = 2,5800	0,3750	5,00	12,69
1 Stunde	9,7110	2,0231	7,6879	79,17		430,0 = 2,5800	0,3750	4,88	12,69
6 Stunden	9,7110	2,0555	7,6555	78,84		426,0 = 2,5560	0,3990	5,21	13,50
3 Tage	9,7110	2,2497	7,4613	76,84		431,0 = 2,5860	0,3690	4,95	12,49
Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{5}$ n CH_3COOH (= $\frac{1}{10}$ n in 1000 ccm)									
10 Minuten	9,7110	1,5699	8,1411	83,84	985,0 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = 5,9100 g CH_3COOH	897,00 = 5,382	0,5280	6,49	8,93
1 Stunde	9,7110	1,5699	8,1411	83,84		893,00 = 5,3580	0,5520	6,78	9,34
6 Stunden	9,7110	1,6104	8,1006	83,42		888,00 = 5,3280	0,5820	7,19	9,85
3 Tage	9,7110	1,7399	7,9711	82,08		896,00 = 5,3760	0,534	6,70	9,04

Tabelle III.

Gehalt der Gelatinelösung: 500 ccm enthielten 10,2570 g wasserfreie Gelatine (ca. zweiprozentig);
 Stärke der Säurelösungen: I. 100 ccm = 111,25 ccm $\frac{1}{11}$ n NaOH = 6,6750 g CH_3COOH
 II. 100 ccm = 217,50 „ $\frac{1}{11}$ n „ = 13,0500 g „

Ein- wirkungs- dauer	g Gelatine in		Demnach geronnene Gelatine in g	= Proz.	ccm $\frac{1}{11}$ NaOH = g CH_3COOH in 500 ccm angewandte Lösung	= Differenz (verbr.) ccm $\frac{1}{11}$ CH_3COOH	CH_3COOH g	geronnene Gelatine in Proz.	= Proz. bezogen auf: angewandte g CH_3COOH in Proz.
	500 ccm angewandte Lösung	1000 ccm Filtrat							
Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{11}$ n CH_3COOH (= $\frac{1}{2}$ n in 1000 ccm)									
10 Minuten	10,2570	1,9098	8,3472	81,38	556,25 ccm $\frac{1}{11}$ n NaOH = 33,375 g CH_3COOH	542,5 = 32,550	0,8250	9,88	2,47
1 Stunde	10,2570	1,9584	8,2986	80,91		577,5 = 34,650	—	—	—
6 Stunden	10,2570	1,8775	8,3795	81,70		550,0 = 33,00	0,3750	4,48	1,12
1 Tag	10,2570	1,9584	8,2986	80,91		540,0 = 32,40	0,975	11,75	2,92
3 Tage	10,2570	2,0328	8,2242	80,18		542,5 = 32,550	0,8250	10,03	2,47
Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{2}{11}$ n in CH_3COOH (= $\frac{1}{1}$ n in 1000 ccm)									
10 Minuten	10,2570	1,8580	8,3990	81,88	1087,50 ccm $\frac{1}{11}$ n NaOH = 65,2500 g CH_3COOH	1070,0 = 64,200	1,050	12,50	1,61
1 Stunde	10,2570	1,9422	8,3148	81,06		1102,5 = 66,15	0,900	—	—
6 Stunden	10,2570	1,7448	8,509	82,96		1057,5 = 63,450	1,800	21,25	2,75
1 Tag	10,2570	2,1201	8,1369	79,33		1065,0 = 63,900	1,350	16,59	2,06
3 Tage	10,2570	2,007	8,2500	80,43		1052,5 = 63,250	2,100	25,46	3,21

bestätigen, daß das Maximum der Gerinnung bei einer bestimmten Konzentration der Wasserstoffionen liegt und bei Ueberschreitung dieser Konzentration wiederum sinkt.

Die erhaltenen Säurewerte mit Bezug auf Adsorption berechnet auf geronnene Gelatine zeigen eine stetige Steigerung mit der Konzentration der Säure, und zwar regelmäßig innerhalb aller Zeitintervalle bis nach 3 Tagen. Auch hier zeigen sich sehr geringe Unterschiede in den Adsorptionswerten innerhalb der verschiedenen Zeiten. Eine eigentümliche Erscheinung liegt aber bei den zu Tabelle III gehörigen Adsorptionswerten innerhalb der verschiedenen Zeitintervalle vor. Die Titrationswerte der Stichproben des einstündigen Zeitintervalls ergaben nämlich im Gegensatz zu allen anderen Stichproben eine ganz erhebliche Zunahme der Wasserstoffionen, nachdem die Probe des 10 Minuten-Zeitintervalls den in regulärer Weise zu erwartenden Adsorptionswert bei den beiden höheren Konzentrationen der Säure ergab. Jedoch nach sechsstündiger Einwirkung der Säure auf Gelatinelösung stiegen diese Säurewerte und nur bei der $\frac{1}{10}$ Säure zeigten sich nach sechsstündiger Einwirkung immer noch eine geringe Zunahme der Azidität. Diese Unregelmäßigkeit deutet zweifellos darauf hin, daß bei der Gerinnung der Gelatinelösung durch die Wasserstoffionen Adsorptionserscheinungen sowohl als auch chemische Vorgänge der Hydrolyse eine Rolle spielen, und daß diese Vorgänge sich innerhalb einer gewissen Zeit ausgleichen. Erst nachdem dieser Ausgleich stattgefunden hat, stellt sich der Vorgang so dar, als ob eine scheinbare Adsorptionswirkung der geronnenen Gelatine gegenüber der in Lösung befindlichen Säure vorliegt.

Theoretischer Teil.

Die beobachteten Erscheinungen der Gerinnung der Gelatinelösung in gesättigter Chlornatriumlösung stehen zweifellos im innigen Zusammenhang mit denjenigen Vorgängen, die Henry R. Procter¹⁾ in gequollener Gelatine bei Einwirkung von Säuren und Chlornatrium beobachtet hat und auch bei Gelatinelösungen, allerdings in warmem Zustande. Procter führt die Ursache dieser Erscheinungen auf die starke Dehydrationswirkung des Chlornatriums auf die Gelatine zurück. Die gleiche Wirkung wird auch auf Kollagen in Form von Hautfaser ausgeübt, indem nicht, wie bei alleiniger

Anwendung von Chlornatriumlösung, eine starke Quellung, sondern eine Entquellung eintritt. Ferner sagt Procter²⁾: „Angesäuerte Gelatine wird durch sie (Salze, Chlornatrium) sogar als zusammenhängende Masse gefällt.“ Ich arbeitete, wie bereits eingangs erwähnt, nicht in warmer, sondern kalter Gelatinelösung, weil beabsichtigt war, eine möglichst vollständige Gerinnung der Gelatine, die wahrscheinlich in der Kälte vollkommener verläuft als in der Wärme, zu erreichen. In warmen Lösungen sind zweifellos die nebenher verlaufenden hydrolytischen Spaltungen der Säure auf den der Gerinnung fähigen Teile der Gelatine erheblich größer, da hier selbstverständlich der für alle hydrolytischen Vorgänge wichtige Temperaturfaktor noch hinzukommt. Procter führt nun die Ursache der bei ihm in Gelatinegallerte und auch Gelatinelösung beobachteten Erscheinung bei Anwendung von gesättigter Chlornatriumlösung und Säure auf die starke Dehydratation zurück. Jedoch sprechen die von mir beobachteten Erscheinungen in Gelatinelösungen und Säure dafür, daß auch noch andere Faktoren dabei eine Rolle spielen, die bisher nicht beobachtet worden sind. Procter³⁾ geht von der Voraussetzung aus, daß Gelatine, sei es in Form von Gallerte oder Lösungen, eine homogene Substanz darstellt und nimmt z. B. in der Gelatinegallerte ein Netzwerk von Gelatinemolekülen an. Eine verdünnte Gelatine, die genügend erhitzt worden ist, soll nur noch vereinzelte zufällige Submikronen unter dem Ultramikroskop zeigen, so daß meistens eine echte, molekulare Lösung anzunehmen sei, bei der die Gelatine in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt ist. Ich kann diese Beobachtungen nicht bestätigen. Gelatinelösungen zeigen vielmehr in allen Konzentrationen sehr stark das Tyndall'sche Phänomen und auch unter dem Ultramikroskop eine starke heterogene Beschaffenheit.

Nach meiner Auffassung ist die Zusammensetzung und Beschaffenheit, sei es der Gallerte oder Gelatinelösung, am zweckmäßigsten nach der Theorie von v. Nägeli⁴⁾ zu erklären. Gelatine besteht danach aus einzelnen Mizellen, die sich in der Gelatinegallerte zu einem Netzwerk fibrillärer Struktur vereinigen. Die verhältnismäßig gegenüber den Zwischenräumen der molekularen Struktur großen Mizellar-Interstitien

²⁾ H. R. Procter, loc. cit. 259.

³⁾ H. R. Procter, loc. cit. 270.

⁴⁾ v. Nägeli, Theorie der Gärung (München 1858).

¹⁾ H. R. Procter, Kolloidchem. Beih. 2, 260, (1910).

sind mit den bereits weiter abgebauten Bestandteilen des Kollagens, d. h. also mit ganz wesentlich kleineren Mizellen der Peptone und Molekülen der Peptide und Aminosäuren ausgefüllt. Bei der Gelatineherstellung aus dem Kollagen des Bindegewebes muß unvermeidlich infolge der chemischen und physikalischen Behandlung bei höheren Temperaturen und Säuren ein ganz bedeutender Zerfall einer sehr großen Anzahl von Kollagenmizellen stattfinden. Die Adsorptionskraft der noch intakt gebliebenen Mizellen ist aber außerordentlich groß gegenüber den eigenen Abbauprodukten und den Abbauprodukten molekularer Struktur, z. B. den Peptiden und Aminosäuren. Daher kommt es, daß die Gelatinelösung von genügender Konzentration nach dem Erkalten als Ganzes scheinbar zu einer homogenen Masse erstarrt.

Mit Bezug auf die beobachteten Gerinnungserscheinungen ist nun der Vorgang so zu erklären, daß an der Gerinnung sich nur die intakt gebliebenen Mizellen des Kollagens beteiligen und sich wiederum genau so in fibrillärer Form vereinigen, wie es im Ursprungsprodukt des Kollagens, sei es im Bindegewebe oder Knochen, schon der Fall war. Der andere Teil der bereits weiter abgebauten Mizellen, der Peptone, Peptide und Aminosäuren bleibt in der Lösung zurück und beteiligt sich nicht direkt an den Gerinnungserscheinungen, sondern indirekt, indem ein Teil der Adsorption durch den geronnenen Anteil fibrillärer Struktur unterworfen wird. Zweifellos liegt seitens des Chlornatriums in der Lösung eine starke dehydratisierende Wirkung auf die intakt gebliebenen Kollagenmizellen vor. Jedoch besteht die weitere Wirkung des Chlornatriums darin, daß sich Chlornatriumpartikelchen an die Mizellen anlagern, an Stelle der bisher in der Gelatinelösung oder Gallerte adsorbierten Abbauprodukte Peptone, Peptide und Aminosäuren. Demnach liegt sozusagen eine Art Austausch der natürlichen Adsorptionsprodukte der intakten Kollagenmizellen gegenüber dem Chlornatrium vor und es gelingt auf diese Weise, wie die vorliegenden Versuche es ergeben haben, eine verhältnismäßig scharfe Trennung der intakten Kollagenmizellen von den vorhandenen Abbauprodukten in der Gelatine hervorzubringen. Mit Bezug auf den Zeitfaktor ist aber darauf hinzuweisen, daß die Wirkung der vorhandenen Wasserstoffionen eine doppelte ist, und zwar einmal wird ein Teil derselben von den intakten Kollagenmizellen des geronnenen Anteiles adsorbiert und ein anderer Teil wirkt chemisch

hydrolysierend auf diesen intakten Teil ein und erhöht die Menge der Abbauprodukte. Das ganze System unterliegt demnach während der verschiedenen Zeitintervalle einem fortwährenden Wechsel und Austausch, indem eine fortgesetzte Verminderung der intakten Kollagenmizellen und dementsprechend eine Vermehrung des adsorbierbaren Anteiles vor sich geht⁵⁾. Diesen entgegen wirken die dehydratisierenden Kräfte des Chlornatriums und die Adsorption desselben von den intakten Kollagenmizellen. Zweifellos ist die Zahl und die Größe der intakten Kollagenmizellen in den verschiedenen Gelatinesorten verschieden, je nach Vorgeschichte, und demnach wird man auch verschiedene Gerinnungszahlen bei einer bestimmten Säuremenge in gesättigter Chlornatriumlösung erhalten. Demnach ist die Zustandsform der Gelatine so aufzufassen, daß eine scharfe Grenze zwischen den intakten Kollagenmizellen und deren Abbauprodukte zu ziehen ist. Die Grenze liegt wahrscheinlich dort, wo die chemische Reaktionsfähigkeit der infolge der hydrolytischen Spaltungen entstandenen Abbauprodukte beginnt, d. h. wo freie Valenzen infolge hydrolytischer Spaltung aus den indifferenten Kollagenmizellen zur Auslösung gebracht worden sind. — Die Ursache der Vereinigung der Kollagenmizellen zu Fibrillen und Fäden muß auf den Kristallcharakter der Mizellen zurückgeführt werden. In der gewöhnlichen Gelatinegallerte kommt die Vereinigung der Mizellen zu einem Netzwerk dadurch zustande, daß die Kristallisationskräfte nach verschiedenen Ebenen gerichtet sind. In dem vorliegenden Gemisch der mit Chlornatrium gesättigten Lösung besteht die Wirkung der bei dem Säurezusatz neben der Gerinnung eintretenden Chlornatriumadsorption durch die Mizellen darin, daß die Mizellen ihre Kristallisations- und Richtkraft nur in polarer Richtung und einer Ebene betätigen können. Die Folge ist daher die Vereinigung der Mizellen zu Fibrillen und diese legen sich wiederum zu Fäden aneinander.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Gerinnungswert verdünnter, mit Chlornatrium gesättigter Gelatinelösungen durch Säuren ermittelt.

2. Der Gerinnungswert steigt mit dem Dissoziationsgrad der Säure und ist demnach

⁵⁾ Die gleichen Erscheinungen beobachtete ich bei der Einwirkung von Säuren auf Bindegewebsfasern: Collegium 1920, Nr. 599—604, 109—382 (Sonderabdruck).

bei anorganischen Säuren größer, wie bei organischen.

3. Das Maximum der Gerinnung der daran beteiligten Trockensubstanz der Gelatinelösung durch irgendeine Säure liegt bei einer ganz bestimmten Konzentration.

4. Neben der Gerinnung finden Adsorptionserscheinungen zwischen dem geronnenen Teil und der Säure in Verbindung mit den nicht der Gerinnung fähigen Anteilen statt.

5. Die Erscheinungen wurden nach der Mizellar-Hypothese von Nägeli's erklärt.

Literatur - Übersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat. C. = Chem. Centralblatt.

1. Allgemeine Kapillarphysik.

- Anderson, J. A., Das Spektrum elektrisch zerstäubter Drähte. (Astrophysical Journal 1920; Chem. News 120, 307; C. 1920, III, 867.)
- Arkel, P. C. v., Die Anwendung der Smoluchowski'schen Theorie auf die zeitliche Veränderlichkeit der Teilchenzahl einer Emulsion. (Physik. Zeitschr. 21, 465; C. 1920, III, 807.)
- Chatley, H., Ueber Kohäsion. (Philos. Magazine [6] 40, 213; C. 1920, III, 808.)
- Fricke, R., Einige Ergänzungen und eine Berichtigung zur Abhandlung: „Eine thermokinetische Erklärung der gegenseitigen Attraktion kolloider Teilchen. [Eine Möglichkeit zur Erklärung der Gravitation.]“ (Zeitschr. f. physik. Chem. 97, 464, 1921.)
- Frumkin, A., Ueber die Theorie der Elektrokapillarität I, II. (Philos. Magazine [6] 40, 363, 375; C. 1920, III, 863.)
- Hardy, W. B., Statische Reibung II. (Philos. Magazine [6] 40, 201; C. 1920, III, 807.)
- Harkins, W. D., u. Y. C. Cheng, Orientierung von Molekülen in Oberflächen VI. Kohäsion, Adhäsion, Zugkraft, Zugenergie, negative Oberflächenenergie, Grenzflächenspannung u. Molekularattraktion. (Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 35, 1921.)
- E. C. H. Davies u. G. L. Clark, Die Orientierung der Moleküle in den Oberflächen der Flüssigkeiten, die energetischen Beziehungen in den Oberflächen, Löslichkeit, Adsorption, Emulsionierung, Molekularassoziation und die Wirkung von Säuren und Basen auf die Zwischenflächenpannung. [Oberflächenenergie VI.] (Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 541, 1917; C. 1921, I, 269.)
- u. W. W. Ewing, Oberflächenenergie von Quecksilber und die Energiebeziehungen an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und anderen Flüssigkeiten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2539, 1920.)
- u. E. H. Grafton, Oberflächenpannung und Molekularanziehung. Ueber die Adhäsionsarbeit zwischen Quecksilber und organischen Flüssigkeiten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2534, 1920.)
- Herrmann, K., Zerstreuung von Röntgenstrahlen. (Physik. Zeitschr. 21, 534, 1920; C. 1921, I, 316.)
- Isnardi, J., Experimentaluntersuchungen an trüben Medien. (Ann. d. Phys. [4] 62, 573; C. 1920, III, 757.)
- Katayama, M., Ueber die Beziehung zwischen Oberflächenpannung und anderen Größen. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. [I] 4, 373, 1916; C. 1921, I, 269.)
- Knipping, P., Zur Frage der Brechung der Röntgenstrahlen. (Zeitschr. f. Physik 1, 40, 1920; C. 1921, I, 316.)
- Lamb, A. B., u. A. S. Coolidge, Die Adsorptionswärme von Dämpfen durch Holzkohle. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1146; C. 1920, III, 682.)
- Lehmann, O., Ueber die Molekularkräfte flüssiger Kristalle und ihre Beziehung zu bekannten Kräften. (Zeitschr. f. Physik. 2, 127, 1920; C. 1921, I, 314.)
- Lind, S. C., Bemerkungen über die Färbung und Thermolumineszenz von Glas, die durch Radiumstrahlung hervorgerufen wird. (Journ. Phys. Chemistry 24, 437; C. 1920, IV, 555.)
- Marckwald, W., Die Untersuchungen Goldstein's über die Einwirkung der Kathodenstrahlen auf chemische Verbindungen. (Naturwissenschaften 8, 725; C. 1920, III, 759.)
- Martin, W. H., Die Zerstreuung des Lichtes durch staubfreie Flüssigkeiten. (Journ. Phys. Chemistry 24, 478; C. 1920, III, 659.)
- Mc Lennan, J. C., u. W. W. Shaver, Ueber die Durchlässigkeit von dünnen Geweben und Häutchen für Wasserstoff und Helium. (Philos. Magazine [6] 40, 272; C. 1920, III, 870.)
- Meyer, J., Ueber die Dicke der an einer Gefäßwand adhärierenden Flüssigkeitsschicht. (Zeitschr. f. physik. Chem. 96, 3/4. Heft, 275, 1920.)
- Nichols, E. L., u. H. L. Howes, Fluoreszenz und Absorption der Uranylsulfate. (Physical Review [2] 14, 293; C. 1920, III, 761.)
- Rayleigh, L., Eine Neuuntersuchung des von Gasen zerstreuten Lichtes in bezug auf den Polarisationszustand. I. Versuche mit den gewöhnlichen Gasen. (Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 97, 435, 1920; C. 1921, I, 352.)
- Eine Neuuntersuchung des von Gasen zerstreuten Lichtes bezüglich seines Polarisationszustandes. II. Versuche mit Helium und Argon. (Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 98, 57, 1920; C. 1921, I, 394.)
- Regener, E., Ueber die Ursache, welche bei den Versuchen von F. Ehrenhaft die Existenz eines Subelektrons vortäuscht. (SB. Kgl. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1920, 632; C. 1920, III, 682.)
- Szent-Györgyi, A. v., Eine Methode zur experimentellen Prüfung der Molekulartheorie und der Avogadro-Loschmidt'schen Zahl. (Zeitschr. f. physik. Chem. 95, 247; C. 1920, III, 573.)
- Thomson, I. I., Ueber die Lichtzerstreuung durch unsymmetrische Atome. (Philos. Magazine [6] 40, 393, 1920; C. 1921, I, 3.)
- Vaillant, P., Ueber das Auftreten von Zwischenzuständen bei der Phosphoreszenz, das sich aus der Untersuchung der Leitfähigkeit ergibt. (Compt. rend. 171, 713, 1920; C. 1921, I, 204.)
- Wertheinstein, L., Zur Theorie der Brown'schen Bewegung. (Journ. de Physique et Radium 1, Nr. 2, 63, 1920.)

II. Allgemeine Kapillarchemie.

- Archibald, E. H., Die Hydrolyse von Platinsalzen. Teil I. Kaliumplatinchlorid. (Journ. Chem. Soc. London **117**, 1104, 1920; C. 1921, I, 205.)
- Aronheim, G., Zur Deutung der elektrischen Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniumamalgams. (Zeitschr. f. physik. Chem. **95**, 13, 95, 1921.)
- Bancroft, W. D., Einige Aufgaben der Kontaktkatalyse. (Trans. Amer. Electr. Soc. **36**, 139, 1920; C. 1921, I, 317.)
- Bartell, F. E., u. O. E. Madison, Anomale Osmose einiger Elektrolytlösungen durch Goldschlägerhautmembranen. (Journ. Phys. Chemistry **24**, 444; C. 1920, III, 658.)
- Bhatnagar, S. S., u. W. Ed. Garner, Die Wirkung der Zugabe gewisser Fettsäuren auf die Oberflächenspannung zwischen B. P. Paraffinöl und Quecksilber. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 185; C. 1920, IV, 547.)
- Brandt, L., Zur katalytischen Verbrennung des Rohrzuckers. (Chem. Ztg. **44**, Nr. 142, 881, 1920.)
- Briggs, S. H. C., Die Natur der β -Ferrizyanide und der β -Ferrozyanide. (Journ. Chem. Soc. London **117**, 1026, 1920; C. 1921, I, 75.)
- Burke, W. M., Ionisation wässriger Ammoniaklösungen in Gegenwart von Harnstoff. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2500, 1920.)
- Daynes, H. A., Der Prozeß der Diffusion durch eine Kautschukmembran hindurch. (Proc. Roy. Soc. London, Serie A. **97**, 286; C. 1920, III, 615.)
- Eller, W., u. K. Koch, Synthetische Darstellung von Huminsäuren. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 1469, 1920.)
- Euler, H. v., u. A. Hedelius, Ueber die Berechnung der Diffusionskonstanten. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **113**, 59, 1920; C. 1921, I, 173.)
- Färber, Ed., Zur Theorie der Zwischenstufen bei chemischen Umwandlungen. (Naturwissenschaften **8**, 497; C. 1920, III, 501.)
- Farr, C. C., u. D. B. Macleod, Ueber die Viskosität des Schwefels. (Proc. Roy. Soc. London, Serie A **97**, 80, 1920; C. 1920, III, 534.)
- Foote, H. W., u. B. Saxton, Das Gefrieren des von Lampenruß absorbierten Wassers. (Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 627, 1917; C. 1921, I, 272.)
- Gregorio Rocasolano, A. de, Ueber die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch kolloides Platin. (Compt. rend. **170**, 1502; C. 1920, III, 578.)
- Hainsworth, W. R., u. E. Y. Titus, Absorption von CO durch Kupferammonkarbonat-Lösungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1, 1921.)
- Harvey, E. M., Einige Beobachtungen über die Farbänderungen der Diphenylaminreaktion. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1245; C. 1920, IV, 579.)
- Hill, A. E., Verteilung eines starken Elektrolyten zwischen Benzol und Wasser. (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, Nr. 2, 254, 1921.)
- Holm, G. E., and R. A. Gortner, Humine gebildet bei der Säurehydrolyse von Proteinen VI. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2378, 1920.)
- Hyde, I. H., Ueber die Viskositäten und Kompressibilitäten von Flüssigkeiten bei hohen Drucken. (Proc. Roy. Soc. London, Serie A **97**, 240, 1920; C. 1920, IV, 487.)
- Kirchhof, F., Zur Kenntnis des Goldschwefels. Ein Beitrag zur Chemie des Antimongoldschwefels und verwandter Verbindungen. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **112**, 67; C. 1920, III, 869.)
- Klason, P., Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Fichtenholzliglins. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 1864; C. 1920, III, 891.)
- Ueber Lignin und Ligninreaktionen II. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 1862; C. 1920, III, 891.)
- Knecht, Ed., Die Absorption von Farbstoffen durch Holzkohle. (Journ. Soc. Dyers Colourists **36**, 201; C. 1920, IV, 468.)
- Langecker, H., Ueber Deuteroeratose, welche aus Horn durch Laugeneinwirkung gewonnen ist. (Zeitschrift f. physiol. Chem. **108**, 230, 1919; C. 1920, III, 553.)
- Loeb, J., Der Einfluß von Ionen auf den osmotischen Druck von Lösungen. (Proc. Acad. Nat. Sc. Washington **6**, 211; C. 1920, III, 903.)
- Die Umkehrung des Ladungsvorzeichens von Membranen durch Wasserstoffionen. (Journ. Gen. Physiol. **2**, 577; C. 1920, III, 610.)
- Die Umkehrung des Ladungsvorzeichens von Kolloidmembranen durch dreiwertige Kationen. (Journ. Gen. Physiol. **2**, 659; C. 1920, III, 611.)
- Ionenradius und Ionenwirksamkeit. (Journ. Gen. Physiol. **2**, 673; C. 1920, III, 611.)
- Ueber die Ursache des Einflusses von Ionen auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch Kolloidmembranen. II. (Journ. Gen. Physiol. **2**, 563; C. 1920, III, 610.)
- Lotka, A. J., Ungedämpfte Oszillationen, abgeleitet vom Massenwirkungsgesetz. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1595, 1920.)
- Lowry, H. H., u. G. A. Hulett, Untersuchungen über Adsorption durch Holzkohle. I. Das Verhältnis von Dienstzeit zu Adsorption und Absorption. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1393; C. 1920, IV, 759.)
- Mc Kee Elsey, H., Leitfähigkeit und Viskosität von Lösungen in Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin usw. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2454, 1920.)
- Paneth, F., u. O. Nörring, Ueber Bleiwasserstoff. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 1693; C. 1920, III, 906.)
- Pfeiffer, P., Beitrag zur Theorie der Molekülverbindungen. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **112**, 81; C. 1920, III, 861.)
- Philip, J. C., S. Dunnill u. O. Workman, Die Aktivierung von Holzkohle durch Wärmebehandlung. Buchenholzkohle. (Journ. Chem. Soc. London **117**, 362; C. 1920, IV, 755.)
- Pickles, A., Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Holzkohle. (Chem. News **121**, 49; C. 1920, III, 912.)
- Sorptionsgeschwindigkeit. (Chem. News **121**, 25; C. 1920, III, 911.)
- Polányi, M., Adsorption aus Lösungen beschränkt löslicher Stoffe. (Zeitschr. f. Physik **2**, 111, 1920; C. 1921, I, 314.)
- Quartaroli, A., Einige Bemerkungen über die Arbeiten von Bragg und das Gesetz der bestimmten Proportionen. (Gazz. chim. ital. [II] **50**, 60, 1920; C. 1921, I, 7.)
- Ramann, E., Beitrag zum Gesetz der chemischen Massenwirkung. R. Münchener Chemische Gesell. Sitzung vom 18. Juni 1920. (Chem. Ztg. **44**, Nr. 131, 815, 1920.)
- u. H. Junk, Basenaustausch der Silikate. III. Abhandlung. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **114**, 90, 1920; C. 1921, I, 169.)
- Rideal, E. K., Reaktionsvermögen und Adsorption bei heterogenen Katalysen. (Trans. Amer. Electr. Soc. **36**, 195, 1920; C. 1921, I, 317.)

- Rie, E., Einfluß der Oberflächenspannung auf Schmelzen und Gefrieren. (Wien. Anz. 1920, 137; C. 1920, III, 868.)
- Rona, E., Diffusionsgröße und Ionenbeweglichkeit des Kobalt- und Nickelions. (Zeitschr. f. physik. Chem. 95, 62; C. 1920, III, 576.)
- Singh, B. K., Studien über Phototropie in Lösung. Teil I. (Journ. Amer. Chem. Soc. 43, Nr. 2, 333, 1921.)
- Staszewski, W., Messungen von elektroosmotischen Spannungen in schlecht leitenden Flüssigkeiten. (Krak. Anz. [A] 1917, 269; C. 1920, III, 782.)
- Tammann, G., Zur Deutung der Rekristallisation. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 113, 163, 1920; C. 1921, I, 198.)
- Taylor, H. S., Weitere Aufgaben der Kontaktkatalyse. (Trans. Amer. Electr. Soc. 36, 149, 1920; C. 1921, I, 317.)
- Thieulin, R., Ueber die Diffusion des Natriumchlorids durch Kollodiummembranen. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 1345, 1920; C. 1921, I, 121.)
- Tiede, E., Phosphoreszenz der Borsäure. [III. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Lumineszenzerscheinungen.] (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 2214, 1920.)
- u. A. Schlee, Kristallform, Schmelzmittel und tatsächlicher Schmelzvorgang beim phosphoreszierenden Zinksulfid. [I. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Lumineszenzerscheinungen.] (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 1721; C. 1920, III, 790.)
- Walden, P., Ueber den Ionendurchmesser in nicht-wässrigen Lösungen. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 113, 125, 1920; C. 1921, I, 167.)
- White, E. C., Quecksilberderivate von Phthaleinen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2355, 1920.)
- Williams, A. M., Die Adsorption des SO_2 durch Blutkohle bei -10° . (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 37, 161, 1917; C. 1921, I, 236.)
- Wilson, J. A., Hydratation als Erklärung der Wirkung der neutralen Salze. (Journ. Amer. Leath. Chem. Assoc. 1920, 323; Collegium Nr. 605, 448, 1920.)
- Willstätter, R., u. E. Waldschmidt-Leitz, Ueber die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung von der Gegenwart des Sauerstoffs. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, Nr. 1, 113, 1921.)
- Wu, H., Beitrag zur Chemie der Phosphormolybdänsäuren, Phosphorwolframsäuren und verwandter Substanzen. (Journ. Biol. Chem. 43, 189; C. 1920, III, 738.)
- Zenghelis, C., Neue Untersuchungen über die Wirkung weitgehend zerteilter Gase. (Compt. rend. 171, 167; C. 1920, III, 664.)
- u. P. Papaconstantinos, Beschleunigung der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch kolloides Rhodium. (Compt. rend. 170, 1178; C. 1920, III, 578.)
- Zöcher, H., Ueber zinn- und bleisaure Salze. Versuch einer einheitlichen Darstellung der Chemie der Zinn- und Bleisäure. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 112, 1; C. 1920, III, 814.)
- Zwaardemaker, H., Ueber die Adsorption von Riechstoffmolekeln an der Oberfläche fester Körper. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28, 857; C. 1920, III, 657.)
- Goldschmidt, V., Otto Bütschli's Verhältnis zur Kristallographie und Mineralogie. (Naturwiss. 8, 564; C. 1920, III, 501.)
- Herzog, R. O., Ueber einige Fragen der Faserstoffchemie. (Naturwiss. 8, 673, 1920; C. 1921, II, 233.)
- Loevenhart, A. S., Beiträge der Chemie zu den biologischen Wissenschaften. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 12, Nr. 11, 1122, 1920.)
- Reitstötter, J., Kolloide Metalle, ihre technische Herstellung und Verwendung. (Oesterr. Chem.-Ztg. 23, 144, 1920; C. 1921, I, 204.)
- Stiny, J., Einige Beziehungen zwischen Kolloidchemie, Geologie und Technik. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 68, 259, 1919; C. 1920, III, 662.)

IV. Spezielle experimentelle Kolloidchemie.

- Angerer, C. v., Ueber die Mechanik kleinster Tröpfchen. (Arch. f. Hyg. 89, 252, 1920; C. 1921, I, 178.)
- Bary, P., Der kolloide Schwefel. (Compt. rend. 171, 433; C. 1920, III, 787.)
- Battegay, M., u. Th. Voltz, Beziehung zwischen den inneren Metallkomplexsalzen und der Löslichkeit der Seide in ammoniakalischer Nickellösung. Die Biuretreaktion (Cu, Ni, Co) der Seide und der Wolle. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27, 536; C. 1920, IV, 560.)
- Bayliss, W. M., Die Eigenschaften kolloider Systeme. IV. Reversible Gelbildung im lebenden Protoplasma. (Proc. Roy. Soc. London, Serie 91, 196; C. 1920, III, 517.)
- Bhatnagar, S. S., Studien über Emulsionen. I. Eine neue Methode zur Bestimmung der Inversion von Phasen. (Journ. Chem. Soc. London 117, 542, 1920; C. 1921, I, 165.)
- Biedermann, W., Stärke, Stärkekörner und Stärkelösungen. (Pflüger's Arch. d. Physiol. 183, 168; C. 1920, III, 845.)
- Bogué, R. H., Eigenschaften und Konstitution von Leim und Gelatine. (Chem. Metallurg. Engin. 23, 5, 61; C. 1920, IV, 606.)
- Hydrolyse von Natriumsilikaten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2575, 1920.)
- Bradford, S. C., Adsorptionsschichtung in Gelen. IV. (Biochem. Journ. 14, 474; C. 1920, III, 533.)
- Briggs, T. R., Untersuchungen über Emulsionen. III. Emulsionen durch Schütteln. (Journ. Phys. Chemistry 24, 120; C. 1920, IV, 764.)
- F. R. Du Cassé u. L. H. Clark, Untersuchungen über Emulsionen. IV. Pharmazeutische Emulsionen. (Journ. Phys. Chemistry 24, 147; C. 1920, IV, 764.)
- Bruère, P., Hydrolyse mit metallischen oder metalloidischen Mizellen [kolloide Metalle]. (Bull. Scienc. Pharm. 27, 334; C. 1920, III, 576.)
- Clayton, W., Die moderne Auffassung über Emulsionen. (Der chem.-techn. Fabrikant [Seifensieder-Ztg.] 17, Nr. 40, 875, 1920.)
- Deschiens, M., Bestimmung der Viskosität der Lösungen von Zelluloseäthern in flüchtigen Lösungsmitteln und in Gemischen aus diesen Lösungsmitteln und Verdünnungsmitteln. (Rev. des produits chim. 23, 503, 1920; C. 1921, II, 461.)
- Dezeine, F., Wirkung der Wärme auf die kolloiden Lösungen. (Journ. Pharm. de Belg. 2, 146, 1920; C. 1921, I, 270.)
- Dox, A. W., u. G. W. Roark jr., Die Bestimmung der Temperatur, bei welcher Stärke gallertartig wird, mittelst einer elektrisch heizbaren Kammer für

III. Allgemeine Kolloidchemie (Theoretisches, Zusammenfassungen, Systematik, Geschichtliches usw.).

- Freundlich, H., Otto Bütschli als Kolloidchemiker. (Naturwiss. 8, 562; C. 1920, III, 501.)

- Objektträger. (Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 742, 1917; C. 1921, II, 76.)
- Eitel, W., Ueber Entmischungs-Dispersoide in anisotropen Medien. (Centralbl. f. Min. 1919, Nr. 11 u. 12, 173.)
- Eller, W., u. K. Koch, Synthetische Darstellung von Huminsäuren. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 1469; C. 1920, III, 637.)
- Esselen jr., G. J., Einige Ansichten über die Chemie der Azetylzellulose von kolloidem Standpunkte. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 801; C. 1920, III, 820.)
- Ewald, A., Beiträge zur Kenntnis des Kollagens. (Zeitschr. f. physiol. Chem. **105**, 115, 135, 1919; [Colleg. Nr. 605, 446, 1920.])
- Fajans, K., u. K. v. Beckerath, Oberflächenkräfte bei heteropolaren Kristallgittern. Adsorption von Bleis isotopen an kolloiden Silberhalogeniden. (Zeitschrift f. physik. Chem. **97**, 478, 1921.)
- Fischer, M. H., u. M. O. Hooker, Kolloidchemische Studien an Seifen. III. Ueber die Kolloidchemie von Kaliumoleat und das „Aussalzen“ von Seifen. (Chem. Engin. **27**, 253, 1919; C. 1920, IV, 750.)
- Kolloidchemische Studien an Seife. IV. Ueber die Reaktionen der Seifen mit Indikatoren. (Chem. Engin. **27**, 271, 1919; C. 1920, IV, 751.)
- Fodor, A., Studien über Fermentwirkung. VIII. Mitteilung: Darstellung von Fermentsolen aus Hefephosphorprotein. Die Aktivität des Sols als Funktion des Kolloidzustandes. (Fermentforschung IV, Heft 3, 209.)
- Gibson, W. H., Die Viskosität von Zelluloselösungen. (Journ. Chem. Soc. London **117**, 479, 1920; C. 1921, II, 141.)
- Hahn, O., u. H. Gille, Ueber die Löslichkeit der Erdsäuregele in Wasserstoffsperoxydgemischen. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **112**, 283; C. 1920, III, 790.)
- Hartung, E. J., Einige Eigenschaften des Kupferferrozyanids. (Trans. Faraday Soc. **15**, 3, 160; C. 1920, III, 914.)
- Hatschek, E., Eine Reihe abnormer Liesegang'scher Schichtbildungen. (Biochem. Journ. **14**, 418; C. 1920, III, 533.)
- Herzfeld, E., u. R. Klinger, Zur Chemie der Polysaccharide, Reindarstellung von Polysacchariden. — Die Jodreaktion. Die Wirkungsweise der diastatischen Fermente und die Dextrinstufe der Polysaccharide. (Biochem. Zeitschr. **107**, 268; C. 1920, III, 582.)
- — Berichtigung und Ergänzung zu unserer Arbeit: „Zur Chemie der Polysaccharide.“ (Biochem. Zeitschrift **112**, 55, 1920.)
- Herzog, R. O., u. W. Jancke, Ueber den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen. [I. vorläufige Mitteilung.] (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 2162, 1920; C. 1921, I, 278.)
- Hofmann, K. A., u. Freyer, W., Wasserlösliche Kolloide aus künstlichen Kohlen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 2078, 1920.)
- Holmes, H. N., u. Wm. C. Child, Gelatine als emulgierendes Agens. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2049, 1920; C. 1921, I, 120.)
- Horsch, S. M., Ueber das kolloide Doppelsulfid des Eisens und Natriums. (Bull. soc. chim. de France [4] **27**, 777, 1920; C. 1921, I, 274.)
- Karrer, P., Methylierung der Stärke. (Helv. chim. Acta **3**, 620, 1920.)
- Karrer, P., Zur Kenntnis der Polysaccharide. I. Methylierung der Stärke. (Helv. chim. Acta **3**, 620; C. 1920, III, 880.)
- Kehoc, R. A., Der Einfluß von Schwermetallen auf ein Protein und die Umkehrung dieser Reaktion. (Univ. Cincinnati Journ. Lab. chin. med. **5**, 443, 1920; C. 1921, I, 228.)
- Koenig, A. E., Einige Faktoren, welche die rhythmische Fällung beeinflussen. (Journ. Phys. Chemistry **24**, 466; C. 1920, III, 683.)
- Kohlschütter, V., Ueber die Natur der spontanen Strukturänderungen von Nickelniederschlägen. (Helv. Chim. Acta **3**, 614, 1920.)
- u. J. L. Tuscher, Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Ueber Bildung und Verhalten von Kupferhydroxyd. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **111**, 193; C. 1920, III, 536.)
- Lloyd, D. J., Mitteilung über die Bildung eines sich kontrahierenden Gerinnsels in einem Gelatinegel beim isoelektrischen Punkte. (Biochem. Journ. **14**, 584, 1920; C. 1921, I, 30.)
- Loeb, J., Ionenreihen und physikalische Eigenschaften von Proteinen. I, II. (Journ. Gen. Physiol. **3**, 85, 247, 1920; C. 1921, I, 251, 371.)
- Luers, H., Zum Farbenumschlag des Kongorubins. (Versammlungs- und Sitzungsberichte: Münchener Chem. Ges. Sitzung vom 16. Juli 1920; Chem. Ztg. **45**, Nr. 5, 44, 1921.)
- K. Geys u. A. Baumann, Zur Kenntnis des Bierschaumes. (Zeitschr. f. ges. Brauwesen **43**, 185, 193, 201; C. 1920, IV, 481.)
- Marcusson, J., Die Polymerisation fester Öle. (Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 231, 234; C. 1920, IV, 687.)
- Mc Bain, J. W., u. C. S. Salmon, Kolloide Elektrolyte. Seifenlösungen und ihre Konstitution. (Proc. Roy. Soc. London, Serie A **97**, 44, 1920; Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 426, 1920; C. 1920, III, 533.)
- Mc Clendon, J. F., u. H. I. Prendergast, Mitteilung über die Ultramikroskopie des Eieralbumins. (Journ. Biol. Chem. **38**, 549, 1919; C. 1920, III, 633.)
- Mc Gavack, J. jr., u. W. A. Patrick, Die Adsorption von Schwefeldioxyd durch das Gel der Kieselsäure. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 946; C. 1920, III, 786.)
- Moeller, W., Die Beziehungen zwischen Hydrolyse und Adsorption. I. Mitt. (Collegium **109**, 152, 209, 267; C. 1920, IV, 490.)
- Die Beziehungen zwischen Hydrolyse und Adsorption. (Collegium **1920**, 319, 382; C. 1920, IV, 696.)
- Die Beziehungen zwischen Hydrolyse und Adsorption. [Schluß.] (Collegium Nr. 602, 267, 1920.)
- Müller, E., Ueber die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in starker Natronlauge. (Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 303, 1920.)
- Mukherjee, I. N., Die Koagulation der Metallsulfidhydrosole. Teil II. Einfluß der Temperatur auf die Schnelligkeit der Koagulation von Arsentrisulfid sol. (Journ. Soc. Chem. London **117**, 350; C. 1920, III, 660.)
- u. B. C. Papaconstantinou, Koagulation von Goldhydroso len durch Elektrolyte. Farbenumschlag. Einfluß von Temperatur und Reproduzierbarkeit. (Trans. Chem. Soc. **117**, 1563, 1920.)
- Mutscheller, A., Kolloide Adsorption. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2142, 1920.)
- Paal, C., Ueber kolloides Kupferoxydul. (Zeitschr. f. anal. Chem. **59**, 166; C. 1920, III, 577.)

- Patten, H. E., u. T. O. Kellems, Azidität von Lösungen aschefreier und käuflicher Gelatine. (Journ. Biol. Chem. **42**, 363; C. 1920, III, 717.)
- u. A. J. Johnson, Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Verflüssigung der Gelatine. (Journ. Biol. Chem. **38**, 179, 1919; C. 1920, III, 594.)
- Recoura, A., Ueber die Konstitution des komplexen graulila Chromsulfats. (Compt. rend. **170**, 1494, 1920; C. 1921, I, 122.)
- Rocasolano, G. de, Ueber das Altern kolloider Katalysatoren [Platin, Palladium]. (Compt. rend. **171**, 301; C. 1920, III, 817.)
- Salmon, C. S., Direkte experimentelle Bestimmung der Konzentration von Kalium- und Natriumionen in Seifenlösungen und Gelen. (Journ. Chem. Soc. London **117**, 530, 1920; C. 1921, II, 136.)
- Scheringa, K., Die Adsorption von Zellulose (Filterpapier) und Stärke, ein Beitrag zur Kenntnis der Durchtränkung. (Pharm. Weekblad **57**, 1289, 1920; C. 1921, I, 131.)
- Schoucrum, F., Stabile und instabile Kolloide. (Journ. de Physique et Radium **1**, Nr. 3, 65, 1920.)
- Schwarz, R., u. O. Liede, Ammoniumsilikat. IV. Ueber Alterung und Umschlag des Kieselsäuregels und über den Lösungsvorgang der Kieselsäure in Ammoniak. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 1509; C. 1921, I, 68.)
- Ueber eine neue Bildungsform der Kieselsäure. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 1680, 1920; C. 1921, I, 68.)
- Sheppard, S. E., S. S. Sweet u. J. W. Scott jr., Die Gelatinierungskraft von Gelatine und Leim. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 1007, 1920; C. 1921, II, 361.)
- Smith, C. R., Bestimmung der Gelatinierungskraft von Gelatine und Leim mit dem Polariscope. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 878, 1920; C. 1921, II, 267.)
- Sollmann, T., Der Einfluß der Reaktion auf die Fällung von Eiweißstoffen durch Tannin. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **16**, 49; C. 1920, III, 803.)
- Stericker, W., Zusammensetzung von Wasserglaslösungen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 1026, 1920; C. 1921, II, 349.)
- Szent-Györgyi, A. v., Eine mikroskopische Ueberführungsmethode. Studien über Eiweißreaktionen. I. (Biochem. Zeitschr. **110**, 116, 1920; C. 1921, II, 1.)
- Die Wirkung der Elektrolyte auf das Serumalbumin. Studien über Eiweißreaktionen. II. (Biochem. Zeitschrift **110**, 119, 1920; C. 1921, I, 90.)
- Taylor, T. C., u. J. M. Nelson, Fett als Begleiter von Stärke. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1726; C. 1920, III, 845.)
- Thompson, F. C., Die Struktur von Gelatinelösungen. (J. S. L. T. C. **1919**, 209; Collegium Nr. 605, 442, 1920.)
- Toporescu, Er., Ueber die Eigenschaft von Ferrioxyniederschlägen, Kupferoxyd und Nickeloxyd mit niederzureißen. (Compt. rend. **171**, 303; C. 1920, III, 577.)
- Venable, F. P., u. D. H. Jackson, Hydrolyse von Zirkonylchlorid und -sulfat bei 0 und 20°. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2531, 1920.)
- Walter, H., Messungen der Zähigkeit und Oberflächenspannung eines Emulsionskolloids. (Wien. Anzeiger **1920**, 218; C. 1921, I, 390.)
- Weimarn, P. P. v., Die kontraktiven und expansiven Volum- und Oberflächenenergien, die physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Wärmezustand der Stoffe. [Die Frequenz der Atomschwankungen in den Elementen und deren Verbindungen und das periodische Gesetz von Mendelejeff.] Vorgetragen am 4. Dez. 1914. (Journ. d. Russ. chem. Ges. **46**, 1905–1952, 1914.)
- Die graphischen Darstellungen der Relationen zwischen den Atomgewichten und den Geschwindigkeiten der Atome der Elemente bei deren Schmelztemperaturen und die unmittelbare Entfaltung eines Systems der Elemente aus diesen graphischen Darstellungen. [Beilage zum Vortrage vom 4. Dez. 1914.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 481–489, 1915.)
- Die Eigenschaften der Stoffe und das periodische Gesetz: I. Graphische Darstellungen unter Gebrauch der Koordinaten $(A \left[\begin{smallmatrix} T_s \\ A \end{smallmatrix} \right])$, $(A \left[\begin{smallmatrix} A \\ T_s \end{smallmatrix} \right])$, als Haupttypen der graphischen Darstellungen der Eigenschaften betrachtet. (A-Atomgewicht, T_s -Schmelztemperatur.) – II. Die Formel $(\propto \cdot T_s^9 A^9 + \Delta)$ als allgemeine Formel für die Ausrechnung der Eigenschaften der Stoffe. [Vorgetragen am 9. April 1915.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 760–761, 1915.)
- W. I. Anossow u. N. I. Morosow, Die Erhaltungsmethoden und die Eigenschaften der in Wasser löslichen, trockenen und festen Präparate von dispersoidem Silber, nebst einer Tabelle. [7. Mai 1915.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 780, 1915.)
- — Der reversible und irreversible dispersoide Parasitismus. [7. Mai 1915.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 780–782, 1915.)
- Eine Bemerkung über die spontane Kristallisation von Glycerin. [7. Mai 1915.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 782, 1915.)
- u. N. I. Morosow, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der hochkonzentrierten dispersoiden Lösungen der Edelmetalle. I. Die Viskosität. [7. Mai 1915.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 783, 1915.)
- und seine Mitarbeiter, Materialien zur experimentalen Dispersoidologie: I. Ueber die Erhaltung von beliebigen Stoffen in einem beliebigen Dispersitätsgrade. [Nebst vier Tafeln von Mikrophotographien.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 2133 bis 2139, 1915.) — Die Ultramikroskopie der Kristallisationserscheinungen. (Erste Abhandlung.) [Nebst fünf Tafeln von Ultramikrophotographien.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 2140–2163, 1915.) — II. Ueber die Gallerten und den Gelatinierungsvorgang. (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 2163 bis 2176, 1915.) — III. Ueber Schwefellösungen von allen Farben des Spektrums in Zusammenhang mit der Frage über die Existenz einer neuen Schwefelmodifikation und den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten in den Absorptions- und Ausstrahlungsfarben der dispersen Systeme. [Erster Teil.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 2177–2214, 1915.) — IV. u. I. B. Kohn, Die dispersen Systeme von Kupferchlorid in Benzol. (Journ. d. Russ. chem. Ges. **47**, 2215–2251, 1915.)
- N. I. Morosow u. W. I. Anossow, Eine Methode zur Erhaltung von trockenen Niederschlägen von beliebigen unlöslichen Stoffen, welche nur von einer bestimmten Temperatur ab in einen dispersoid-löslichen Zustand übergehen. [4. Febr. 1916.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. **48**, 197, 1916.)

- Weimarn, P. P. v., W. I. Anossow u. N. I. Morosow, Die Erhaltungsmethoden und die Eigenschaften der in Wasser löslichen Präparate von dispersem Silber (Mittellung 2): Die Präparate von dispersoidem Silber mit γ -Gelatine. [4. Febr. 1916.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 198, 1916.)
- Der Einfluß des Kautschuks auf die Stabilität der dispersoiden Lösungen der Chloride von Cu, Ni, Co, Fe und Cr, und der Hydrate und Chlorhydrate dieser Salze in Benzol, Toluol und Xylol. [14. April 1916.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 703, 1916.)
 - N. I. Morosow u. W. I. Anossow, Die Erhaltungsbedingungen der Oleate von Cu, Ni, Co, Fe und Cr und deren Kristallisation. [14. April 1916.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 704, 1916.)
 - u. W. Anossow, Die Erhaltung von dispersoiden Lösungen von $MnCl_2$ und deren Hydraten in aromatischen Kohlenwasserstoffen. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 704, 1916.)
 - Ueber die Farbenveränderung bei dem Erhitzen der Lösungen von Oleaten von Mn und Cu in aromatischen Kohlenwasserstoffen. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 705, 1916.)
 - Ueber die Natur der Kräfte, die den Uebergang aus einem Aggregatzustande in einen anderen Aggregatzustand verursachen. [Heterochemische und homochemische Prozesse.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 706, 1916.)
 - Zur Erkenntnis der Struktur der wahren Lösungen und der Natur der in denselben vorkommenden Umwandlungen. (Kurze Mitteilungen.) I. Der völlige Parallelismus der Veränderungen der Färbungen bei dem Erhitzen der Lösungen von Oleaten von Co, Ni, Cr und Fe in aromatischen Kohlenwasserstoffen mit den gleichen Veränderungen für die wässrigen Lösungen der Chloride resp. anderer Salze der angegebenen Metalle. — II. Das Grundprinzip der allgemeinen Theorie der Farbenveränderungen der wahren Lösungen. — III. Der völlige Parallelismus der Färbungen der dispersoiden Lösungen von Chloriden von Cu, Ni, Co, Fe und Cr, deren Hydraten und Chlorhydraten in aromatischen Kohlenwasserstoffen mit den Färbungen der wahren Lösungen derselben Verbindungen. — IV. Ueber die Prozesse der Dispersion und des wahren Lösens in aromatischen Kohlenwasserstoffen der Oleate der alkalischen und schweren Metalle. — V. Ueber die Ursachen der Löslichkeit und Unlöslichkeit der Stoffe. — VI. Ueber die Quellung, die spontane Dispersion des oleinsäuren Natriums in Kumol und Zymol und über den Einfluß der Oleinsäure auf die genannten Vorgänge. Die Summanden des Lösungsprozesses. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 532—537, 1916.)
 - Eine allgemeine Erhaltungsmethode von Metallen in metalloidem Zustande. [Vortrag an die chem. Ges. 28. April 1916.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1038, 1916.)
 - Das Doublettieren (A_2) der Atome und das natürliche System der Elemente. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1039, 1916.)
 - Das Doublettieren (A_2) der Atome und die Valenzlehre. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1040, 1916.)
 - Die Existenzgebiete der Metall- und Metalloidzustände. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1041, 1916.)
 - Die Erhaltung von dispersoidem Au in Wasser aus dem Goldoleate. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1042, 1916.)
- Weimarn, P. P. v., Die Erhaltung der dispersoiden Lösungen der Metalle und deren Oxyde bei der Erwärmung der Oleate in aromatischen Kohlenwasserstoffen. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1042, 1916.)
- Die Uebergangsbedingungen der dispersoiden Phasen aus einem Dispersionsmittel in ein anderes, welches mit dem ersten unmischbar ist. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1043, 1916.)
 - Die spontane Dispersion und die Gelatinierung des Kaliumoleats in aromatischen Kohlenwasserstoffen. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1044, 1916.)
 - u. A. M. Janek, Das Verhalten der positiven und negativen dispersoiden Lösungen beim Schütteln mit verschiedenen praktisch nichtlöslichen Stoffen. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1044, 1916.)
 - Die Bestimmung der Ladungen bei den Dispersoiden. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1045, 1916.)
 - u. N. I. Morosow, Die dispersoiden Chloride von K, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag und Au in aromatischen Kohlenwasserstoffen, als Dispersionsmitteln. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1046, 1916.)
 - Die Entstehung von einem eigenartigen, flüssigen Präparate von dispersoidem Golde aus Goldoleat, welches in allen Lösungsmitteln des Goldoleates löslich ist. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1047, 1916.)
 - u. A. M. Janek, Ueber den Prozeß des „Lösens“ von Goldchlorid in aromatischen Kohlenwasserstoffen. [12. Mai 1916.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1060, 1916.)
 - u. W. I. Anossow, Ueber einige Sondereigenschaften der dispersoiden Chloride von Zn und Cd, welche in aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1061, 1916.)
 - u. N. I. Morosow, Ueber die metallischen Lüstren, welche aus den Oleaten von Gold, Silber und Platin erhalten werden. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1062, 1916.)
 - Eine allgemeine Darstellungsmethode der Metalle in metalloidem Zustande. 1. Einleitung. 2. Die Absorption und die Ausstrahlung der dispersen Systeme. Die Veränderung der optischen Konstanten bei der Veränderung des Dispersitätsgrades der Metalle. 3. Die Umwandlung Metall-Selen \leftrightarrow Metalloid-Selen. 4. Ein wahrscheinliches Beispiel der Fixation des metalloiden Zustandes für ein typisches Metall in grob-disperser Form. 5. Allgemeine Betrachtungen über die Allgemeinheit des metallischen und metalloiden Zustandes; über die Entstehungsbedingungen und die Existenzgebiete dieser Zustände. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1295—1314, 1916.)
 - Eine neue allgemeine Darstellungsmethode dispersoider Lösungen. [3. Nov. 1916.] (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1749, 1916.)
 - B. I. Anossow u. N. I. Morosow, Ueber die Stabilität der durch Kautschuk stabilisierten dispersoiden Lösungen. (Journ. d. Russ. chem. Ges. 48, 1780, 1916.)
 - u. Janek, A. M., Die Koagulation von dispersoiden Lösungen an Grenzflächen sich berührender Phasen. (Nachr. d. Ural-Berginst. 1 [1], 45—61, 1918/19.)
- Weimarn, P. P. v., Allgemeinheit dieses oder jenes Zustandes als eine Folgerung aus dem Grundgesetze der Energetik. (Nachr. d. Ural-Berginst. 1 [1], 1—3, 1918/19.)

- Weimarn, P. P. v., Einige Versuche über die Färbung eines Holzes durch Dispersoidsilber. (Nachr. d. Ural-Berginst. 1 [II], 3 - 5, 1918/19.)
- Die Flamme, als ein Beispiel der stationären dispersen Systeme. (Nachr. d. Ural-Berginst. 1 [II], 5—6, 1918/19.)
- Morosow, N. I., Eine Skizze, die Entwicklung der Kolloidlehre in den letzten zwölf Jahren. (Nachr. d. Ural-Berginst. 1 [III], 1—35, 1918/19.)
- Weimarn, P. P. v., Eine neue Welt der chemischen Verbindungen. (Nachr. d. Ural-Berginst. 1 [III], 35 - 43, 1918/19.)
- Ueber die Theorien der Entstehung und der Stabilität der dispersoiden Lösungen. (Nachr. d. Ural-Berginst. 1 [III], 50 - 65, 1918/19.)
- Grundprinzipien der dispersoiden Synthese nach meinen Untersuchungen aus den Jahren 1906 - 1916. (Nachr. d. Ural-Berginst. 1 [III], 65 - 70, 1918/19.)
- Eine Uebersicht der Klassifikationen der dispersen Systeme im Zusammenhange mit dem Mechanismus des „wahren“ und des „kolloiden“ LöSENS und Niederschlagens. [I. Teil.] (Nachr. d. Ural-Berginst. 1 [III], 81 - 107, 1918/19.)
- Weiser, H. B., Oxyhydrate. I. Ferrioxhydrate. (Journ. Phys. Chemistry 24, 277; C. 1921, I, 237.)
- Wiegner, G., Kolloidchemische Betrachtungen zur Indikatorentheorie. (Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene 11, Heft 5/6, 216, 1920.)
- Williams, A. M., u. M. R. Mac Kenzie, Periodische Fällung. I. Silberchromat in Gelatine. (Journ. Chem. Soc. London 117, 844; C. 1920, III, 814.)
- Wohl, A., u. K. Blumrich, Ueber die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Zellulose. (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 17, 1921.)
- Yamakami, K., Barger's mikroskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung. Teil II. Seine Anwendung auf Kasein. (Biochem. Journ. 14, 522; C. 1920, III, 553.)
- Zeehuysen, H., Beitrag zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften einiger Alkaloide. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86, 342; C. 1920, III, 668.)
- V. Methoden, Apparate, Analyse;
mikroskopische Technik; mikrochemische Methoden.*
- Bancroft, W. D., Thermalfilter. (Journ. Phys. Chemistry 24, 421; C. 1920, IV, 554.)
- Bertele, F., I. Ueber die Bestimmung der d-Glukose mittelst Fehling'scher Lösung. II. Analytische und kolloidchemische Untersuchungen über Gold und Silber. (Diss. Erlangen 1920, 27 S.)
- Block, B., Die Kolloidmühle und ihre Verwendung für die chemische Großtechnik. (R. 33. Hauptvers. des Vereins Deutsch. Chem. zu Hannover, vom 8. bis 12. Sept. 1920. Fachgruppe für chemisches Apparatewesen. Zeitschr. f. angew. Chem. 33, II, 358, 1920.)
- Bock, J. C., Eine Studie über Entfärbungskohle. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1564; C. 1920, IV, 669.)
- Brauer, K., Chemische Analyse mit Membranfiltern. (Zuschriften Chem.-Ztg. 44, Nr. 142, 884, 1920.)
- Carleton, P. W., Verbindungen gegen Glastrübung zum Gebrauch bei Gasmasken. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11, 1105, 1919; C. 1920, IV, 671.)
- Eitel, W., Ueber spaltultramikroskopische Vorrichtungen zur Untersuchung kristallisierter Medien. (Centralbl. f. Min. 1919, Nr. 5 u. 6, 74.)
- Felsing, W. A., u. S. B. Aronson, Die Fällung von Schwefel aus rohem Senfgas mittelst Ammoniak. (Journ. Engin. Chem. 12, 1065, 1920; C. 1921, I, 350.)
- Gibson, W. H., u. L. M. Jacobs, Das Fallkugelviskosimeter. (Journ. Chem. Soc. London 117, 473, 1920; C. 1921, II, 93.)
- Hale, H., u. G. O. Burr, Die Trennung des Eisens von Aluminium durch Ausfällung als Preußischblau. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2056, 1920; C. 1921, II, 95.)
- Holmes, H. N., F. F. Jewett, G. Leavell, D. Bailey u. E. Shaver, Glastrübung verhindernde Mittel für Gasmasken. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11, 1111, 1919; C. 1920, IV, 670.)
- Highfield, J. S., W. R. Ormandy u. D. Northall-Laurie, Die technische Anwendung der Elektrosmose. (Chem. News 121, 14; C. 1920, IV, 428.)
- Jander, G., Chemische Analyse mit Membranfiltern. (Zuschriften Chem.-Ztg. 44, Nr. 142, 885, 1920.)
- Kendall, E. C., Die Anwendung von Terpentinharz in Terpentin als Schaumbrecher. (Journ. Biol. Chem. 38, 529, 1919; C. 1920, IV, 519.)
- Liesegang, R. Ed., Kohle für Adsorptionszwecke. Fortschritte in den Jahren 1914—1919. (Chem.-Ztg. 44, 89, 1920.)
- Löwe, F., Interferometrie von Gasgemischen und Lösungen. (Chem. Ztg. 45, 405, 1921.)
- Mannich, C., u. G. Wipperling, Die Trennung und quantitative Bestimmung von Protein- und Nichtproteinstickstoff durch Ultrafiltration. (Zeitschrift f. Unters. d. Nahrsg.- u. Genußmittel 40, 12, 1920; C. 1921, II, 321.)
- — — Verfolgung des Kaseinabbaues bei der Käse- reifung mittelst der Ultrafiltrationsmethode. (Zeitschrift f. Unters. d. Nahrsg.- u. Genußmittel 40, 20, 1920; C. 1921, II, 320.)
- u. K. Lenz, Ueber eine Methode zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke in Kalziumchlorid- lösung. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrsg.- u. Genußmittel 40, 1, 1920; C. 1921, II, 320.)
- Michaelis, L., u. A. Gyemant, Die Bestimmung der Wasserstoffzahl durch Indikatoren. (Biochem. Zeitschr. 109, 165, 1920.)
- Moser, L., Chemische Analyse mit Membranfiltern. (Zuschriften Chem.-Ztg. 44, Nr. 142, 885, 1920.)
- Müller, W., Verfahren zur Reinigung von Suspensionen und Kolloiden durch Dialyse. (D. R. P. 323 960, Kl. 12 d vom 21. 3. 1919, ausg. 12. 8. 1920; C. 1920, IV, 670.)
- Ormandy, W. R., Die Filtration der Kolloide. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 228; C. 1920, IV, 618.)
- Piettre, M., u. A. Vila, Die Trennung der Serum- eiweißkörper. (Compt. rend. 170, 1466; C. 1920, IV, 615.)
- Scheringa, K., Die Adsorption des Kupfersulfids [Trennung von Kupfer und Zink]. (Pharm. Weekblad 57, 1294, 1920; C. 1921, II, 95.)
- Sherman, H. C., J. D. Garard u. V. K. La Mer, Weitere Untersuchung der Reinigung von Pankreas- Amylase. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1900, 1920.)
- Trennung von Eisen und Aluminium durch Fällung als Preußisch Blau. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, Nr. 10, 2056, 1920.)
- Villegas, L. S., Apparat für Ultrafiltration nach Gans. (Contr. Estud. de las Ciencias [La Plata], Ser. matem. 2, 415, 1919; C. 1920, IV, 613.)
- Wells, R. C., Der Salzfehler bei Kresolrot. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2160, 1920.)
- Wetzel, G., Die physikalische Beschaffenheit fixierter Gewebe und ihre Veränderung durch die Einwirkung des Alkohols. (Arch. f. mkr. Anat. 94, 568, 1920; C. 1921, II, 430.)

Zimmermann, W., Empfindlicher Arsen-, Antimon-, Phosphorwasserstoffnachweis mit Goldchlorid. (Apoth.-Ztg. 36, 26; C. 1921, II, 431.)

Zsigmondy, R., u. W. Bachmann-Göttingen, Verfahren zur Herstellung von Membranfiltern oder Ultrafiltern bestimmter Porengröße. (D. R. P. 329 060, Kl. 12 d vom 5. 9. 1916, ausg. 12. 11. 1920; C. 1921, II, 248.)

— — Membranfilter und Verfahren zu deren Herstellung. (D. R. P. 329 117, Kl. 12 d vom 22. 8. 1916, ausg. 15. 11. 1920; C. 1921, II, 248.)

VII. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Bechhold, H., Kolloide flüssige Kohle. (Umschau 24, 224; C. 1920, IV, 561)

Garnett, C. St., Farbstoffe in rotem und blauem Fluorit. (Journ. Chem. Soc. London 117, 620, 1920; C. 1921, I, 127.)

Kappen, H., Ueber die Aziditätsformen des Bodens und ihre pflanzenphysiologische Bedeutung. (Landw. Vers.-Stat. 96, 277; C. 1920, III, 779.)

Koert, W., Der Krusteneisenstein in den deutsch-afrikanischen Schutzgebieten, besonders in Togo und im Hinterland von Tanga [Deutsch-Ostafrika]. (Beitr. z. geol. Erforsch. d. deutsch. Schutzgebiete 13, 1916, 1—69; N. Jahrb. f. Mineral. 1920, 152; C. 1920, III, 765.)

Korten, F., Ueber Blähungserscheinungen bei Kokskohlen. (Glückauf 56, 652; C. 1920, IV, 574.)

Laupper, G., Die neuesten Ergebnisse der Heubrandforschung. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 34, 1, 1920, C. 1921, I, 160.)

Noyes, H. A., Bodenazidität — das Ergebnis chemischer Phänomene. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11, 1040, 1919; C. 1921, I, 194.)

Reis, O. M., Ueber die Rolle des Vaterits und gallerigen Kalkkarbonats bei der diagenetischen Erhärtung der Sedimentkalke. (Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1920, 237; C. 1920, III, 874.)

Selvig, W. A., u. B. B. Kaplan, Hygroskopizität von Koks. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 783; C. 1920, IV, 692.)

Tacke, Br., Tagesfragen auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Erforschung und der landwirtschaftlichen Verwertung der Moore. (Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 293, 1920.)

Tideswell, F. V., Die Ursachen der Selbstentzündung fossiler Brennstoffe. (Gas-Journ. 151, 394, 1920.)

Zander, H., Der Einfluß des Wassergehaltes und des Hohlraumvolumens auf die Bearbeitungsfähigkeit des Bodens. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 10, 89; C. 1921, I, 386)

VIII. Biochemie und Physiologie.

Ambard, L., Bindung der Amylase durch rohe und reine Stärke. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 1458, 1920; C. 1921, I, 299.)

Bechhold, H., Kolloidstudien über den Bau der roten Blutkörperchen und über Hämolyse. (R. 86. Vers. Deutsch. Naturforscher und Aerzte in Bad Nauheim vom 19.—25. Sept. 1920. Abteil.: Pharmakologie. Chem. Ztg. 44, 779, 1920.)

— u. W. Kraus, Kolloidstudien über den Bau der roten Blutkörperchen und über Hämolyse. I. Sublimathärtung und Sublimathämolyse. (Biochem. Zeitschr. 109, 226, 1920; C. 1921, I, 58.)

Biedermann, W., Fermentstudien. V. Mitt. Fermentbildung durch Ionenwirkung. (Fermentforschung 4, 1; C. 1920, III, 638.)

Bircher, M. Ed., Die Beziehung zwischen der Viskosität des Blutes und dessen Gehalt an Blutkörperchen und gelöstem Eiweiß. (Pflüger's Arch. 182, 1; C. 1920, IV, 459.)

Bradley, H. C., u. H. Felsher, Untersuchungen über Autolyse. VI. Einwirkung gewisser Kolloide auf die Autolyse. (Journ. Biol. Chem. 44, 553, 1920; C. 1921, I, 300.)

Breest, Fr., Zur physiologischen Wirkung der Kieselsäure. Ueber die Resorption der Kieselsäure. (Biochem. Zeitschr. 108, 309; C. 1920, III, 775.)

Brinkman, R., u. E. van Dam, Studien zur Biochemie der Phosphatide und Sterine. I. II. III. (Biochem. Zeitschr. 108, 35, 52, 61, 1920.)

— — Bemerkungen zu der Arbeit „Die Permeabilität der roten Blutkörperchen für den Traubenzucker“ von M. Bönniger. (Biochem. Zeitschr. 108, 74, 1920.)

Dhar, N. R., Katalyse. Teil VIII. Der Temperaturkoeffizient physiologischer Prozesse. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29, 82; C. 1920, III, 904.)

Drzewina, A., u. G. Bohn, Wirkung des kolloiden Silbers auf die Fortpflanzungsorgane und die ersten Entwicklungsstadien beim Seeigel. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 1600, 1920; C. 1921, I, 418.)

Ege, R., Ueber die Bestimmungen des Blutkörperchen-volumens. (Biochem. Zeitschr. 109, 241, 1920.)

— Die Verteilung der Glukose zwischen Plasma und roten Blutkörperchen. [Zur Physiologie des Blutzuckers. IV.] (Biochem. Zeitschr. 111, 189, 1920; C. 1921, I, 309.)

Ellinger, A., Die Bedeutung des Quellungsdruckes der Serum-Eiweißkörper für den Flüssigkeitsaustausch zwischen Blut und Gewebe und für die Harnabsonderung. (Münch. med. Wochenschr. 67, 1399, 1920; C. 1921, I, 187.)

Euler, H. v., A. Hedelius u. O. Svanberg, Diffusionsversuche an hochaktiven Saccharasepräparaten. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 110, 190; C. 1920, III, 638.)

Fauré Fremiet, E., Wirkung verschiedener chemischer Verbindungen auf die Lungenepithelzellen. (Compt. rend. 170, 1344; C. 1920, III, 930.)

Gerngross, O., Die Fähigkeit der tierischen Haut zur Reaktion mit Phenolaldehyden. (Biochem. Zeitschr. 108, 82, 1920.)

Groll, J. T., Der Einfluß von Galle und Gallensalzen auf die wichtigsten Verdauungsfermente. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 64, I, 1157; C. 1920, III, 935.)

Hahn, A., Wirkungsweise und Elektrolytnatur diastatischer Fermente. (S.-B. d. Ges. f. Morphol. u. Physiol. in München 31, 66; C. 1920, III, 748.)

— u. K. Harpuder, Ueber den Einfluß neutraler Alkalisalze auf diastatische Fermente. I. Mitteil.; 2. Mitteil. (Zeitschr. f. Biol. 71, 287, 302, 1920; C. 1921, I, 41.)

Höber, R., Zur Analyse der Kalziumwirkung. (Pflüger's Arch. d. Physiol. 182, 104; C. 1920, III, 564.)

Hymans van den Bergh, P. Muller u. I. Broekmeyer, Das lipochrome Pigment in Blutsrum und Oganen, Xanthosis, Hyperlipochromämie. (Biochem. Zeitschr. 108, 279, 1920.)

Jacobs, M. H., Die Erzeugung intrazellulärer Säuerung durch neutrale und alkalische Kohlensäure enthaltende Lösungen. (Amer. Journ. Physiol. 53, 457, 1920; C. 1921, I, 293.)

- Karpman, B., Wirkung verschiedener Substanzen auf die Gerinnung von Zitratplasma. (Amer. Journ. Physiol. 53, 25; C. 1920, III, 570.)
- Kopeloff, N., L. Kopeloff u. C. J. Welcome, Bildung des Gummis, Laevans, durch Schimmelsporen. I. Identifizierung und quantitative Bestimmung. II. Art der Bildung und Einfluß der Reaktion. I. (Journ. Biol. Chem. 43, 171; C. 1920, III, 719.)
- Köhler, E., Ueber rhythmische Erscheinungen bei Wachstum und Gärung der Hefe. (Biochem. Zeitschr. 106, 194; C. 1920, III, 518.)
- Lillie, R. S., Das Wesen der protoplasmatischen und nervösen Leitung. (Journ. Phys. Chemistry 24, 165, 1920; C. 1921, I, 30.)
- Medes, G., u. J. T. Mc Clendon, Wirkung anästhesierender Mittel auf verschiedene Zellbetätigungen. (Journ. Biol. Chem. 42, 541; C. 1920, III, 567; C. 1920, III, 728.)
- u. J. F. Mc Clendon, Die Wirkung von Narkotizis auf lebende Zellen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 6, 243; C. 1920, III, 567.)
- Michaelis, L., Die Bedeutung der Magensalzsäure. (Biochem. Zeitschr. 111, 105, 1920.)
- Möbius, M., Ueber die Größe der Chloroplasten. (Ber. d. Deutsch. botan. Ges. 38, 224; C. 1921, I, 91.)
- Norgaard, A., Ueber den Pepsingehalt des filtrierten und unfiltrierten Mageninhalts. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 1165; C. 1920, III, 528.)
- Northrop, J. H., Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Pepsinverdauung von Eiweißkörpern. (Journ. Gen. Physiol. 3, 211, 1920; C. 1921, I, 255.)
- Die Wirkung der Konzentration des Enzyms auf die Verdauungsgeschwindigkeit von Proteinen durch Pepsin. (Journ. Gen. Physiol. 2, 471; C. 1920, III, 642.)
- Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Inaktivierung von Pepsinlösungen. (Journ. Gen. Physiol. 2, 465; C. 1920, III, 642.)
- Der Einfluß der Konzentration des Substrates auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Proteinen durch Pepsin. (Journ. Gen. Physiol. 2, 595; C. 1920, III, 643.)
- Nelson, J. M., u. W. C. Vosburgh, Die kinetischen Energien der Invertasewirkung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 790, 1917; C. 1921, I, 33.)
- Plotho, O. v., Der Einfluß kolloider Metalllösungen auf niedere Organismen und seine Ursachen. (Biochem. Zeitschr. 110, 1, 1920.)
- Der Einfluß der kolloiden Metalllösungen nach Uebertragung des Pilzmyzels aus verschiedenen Nährsubstraten. (Biochem. Zeitschr. 110, 33, 1920; C. 1921, I, 30.)
- Pribram, H., u. G. Herrnheiser, Zur Kenntnis der dialysablen Bestandteile des Menschenharnes. (Biochem. Zeitschr. 111, 30, 1920; C. 1921, I, 159.)
- Raber, O. L., Die antagonistische Wirkung der Anionen. (Journ. Gen. Physiol. 2, 511; C. 1920, III, 638.)
- Eine quantitative Untersuchung der Wirkung von Anionen auf die Durchlässigkeit von Pflanzenzellen. (Journ. Gen. Physiol. 2, 535; C. 1920, III, 638.)
- Rohde, K., Zur Physiologie der Aufnahme und Ausscheidung saurer und basischer Farbstoffe durch die Nieren. (Pflüger's Arch. d. Physiol. 182, 114; C. 1920, III, 570.)
- Rona, P., u. P. György, Zur Kenntnis der Urease. Zugleich ein Beitrag zum Studium der Giftwirkungen. (Biochem. Zeitschr. 111, 115, 1920; C. 1921, I, 152.)
- Salén, E., Kolloidstudien über den Bau der roten Blutkörperchen und über Hämolyse. II. Ultramikroskopische Untersuchungen an Stromata. (Biochem. Zeitschr. 110, 176, 1920; C. 1921, I, 59.)
- Scala, A., Die Bindung der Mineralsalze an die organischen Kolloide und der Zustand derselben in einigen Gewächsen. (Ann. d'ig. 30, 251, 1920; C. 1921, I, 333.)
- Shipley, P. G., Die physiologische Bedeutung der Reaktion lebender Zellen auf vitale Benzidin-farbstofffärbung. (Amer. Journ. Physiol. 49, 284, 1919; C. 1920, III, 931.)
- Sommer, H. H., u. E. B. Hart, Die Hitzegerinnung der Milch. (Journ. Biol. Chem. 40, 137, 1919; C. 1920, III, 702.)
- Straub, H., u. K. Meier, Blutgasanalysen. V. Der Einfluß der Erdalkalien auf Hämoglobin und Zellkolloide. (Biochem. Zeitschr. 109, 47, 1920.)
- Schuhbauer, F., Zur physiologischen Wirkung der Kieselsäure. Die Einwirkung der Kieselsäure auf den tierischen Organismus. (Biochem. Zeitschr. 108, 304; C. 1920, III, 775.)
- Schulze, P., Membran und Narkose. VI. Mitteil. Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen an narkotisierten Muskel- und Bindegewebsmembranen. (Biochem. Zeitschr. 108, 1; C. 1920, III, 728.)
- Takeda, M., Ueber die Schutzwirkung einiger organischer Substanzen auf Katalase in saurem Medium. (Amer. Journ. Physiol. 50, 520, 1920; C. 1920, III, 850.)
- Togawa, Tokuji, Einfluß kolloider Kohlenhydratlösungen auf die peptische Eiweißverdauung in künstlichem Magensaft. (Biochem. Zeitschr. 109, 18, 1920.)
- Traube, I., Ueber die Bedeutung der Magensalzsäure und Bemerkungen über die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration in den biologischen Wissenschaften. (Biochem. Zeitschr. 107, 295; C. 1920, III, 600.)
- Verzár, F., Zur Frage des Nachweises der Permeabilitätsänderung der Nerven bei Narkose und Erregung. (Biochem. Zeitschr. 107, 98; C. 1920, III, 605.)
- Wichmann, E., Zur Theorie der Magnesiumnarkose. (Pflüger's Arch. d. Physiol. 182, 74; C. 1920, III, 564.)
- Windisch, W., W. Henneberg u. W. Dietrich, Ueber die Einwirkung oberflächenaktiver Nonylsäure und einiger oberflächenaktiver höherer Homologe der Alkoholreihe (Amylalkohol und Oktylalkohol) auf die Hefezelle und die Gärung. (Biochem. Zeitschr. 107, 172; C. 1920, III, 802.)
- Yamasaki, E., Ueber den Mechanismus von Enzymreaktionen. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9, 137, 1920; C. 1921, I, 157.)

IX. Medizin und Pharmakologie.

- Acél, D., Ueber die oligodynamische Wirkung der Metalle. (Biochem. Zeitschr. 112, 23, 1920.)
- Affonso, C., Ueber die oligodynamische Wirkung der Metalle. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 1179; C. 1920, III, 933.)
- Arloing, F., u. Langeron, Wirkung kolloider Metalllösungen auf die Eigenschaften des Komplements. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 778; C. 1920, III, 700.)
- Aron, F., Ueber die Behandlung der puerperalen Sepsis mit Fulmargin. (Deutsche med. Wochenschr. 46, 968; C. 1920, III, 568.)
- Arweiler, Nik., Ein Beitrag zur Kaseintherapie. (Therap. Halbmonatsh. 34, 470; C. 1920, III, 726.)

- Asada, H., Vitale Färbung und Azidose. (Amer. Journ. Physiol. 50, 20, 1919; C. 1921, I, 258.)
- Bechhold, H., u. W. Kraus, Kolloidstudien über den Bau der roten Blutkörperchen und über Hämolysen. I. Sublimathärtung und Sublimathamolyse. (Biochem. Zeitschr. 109, 226, 1920.)
- u. L. Reiner, Die Stalagmone. (Münch. med. Wochenschr. 67, 891; C. 1920, III, 531.)
- Blum, L., Untersuchungen über die Bedeutung der Alkalisalze in der Pathogenese der Oedeme. Die diuretische Wirkung des Kaliumchlorids. (Presse méd. 28, 685, 1920; C. 1921, I, 418.)
- Chace, A., u. V. C. Myers, Azidose bei Nephritis. (Journ. of the Amer. med. assoc. 74, 641; R. Ber. ges. Physiol. 2, 322; C. 1920, III, 571.)
- Cruickshank, J., Wert und Mechanismus der Goldsolreaktion. (Brit. Journ. of exp. Pathol. 1, 71, 1920; C. 1921, II, 9.)
- Doerr, R., Zur Oligodynamie des Silbers. II. Mitteil. (Biochem. Zeitschr. 107, 207; C. 1920, III, 598.)
- Dozzi, L., Klinische Untersuchungen über kolloides Eisenhydroxyd. (Gazz. chim. ital. 41, 182; C. 1920, III, 752.)
- Eerland, L., u. W. S. van Leeuwen, Adsorption von Giften an Bestandteile des Tierkörpers. I. Das Bindungsvermögen von Serum und Hirnsubstanz für Kokain. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28, 735; C. 1920, III, 895.)
- Feldt, A., Zur Pharmakologie und Klinik des Krysolgans. (Münch. med. Wochenschr. 67, 1500, 1920; C. 1921, I, 378.)
- Fränkel, Ed., u. E. Schwarz, Ueber wasserlösliche Vitamine und gährungsbeschleunigende Verbindungen. I. Mitteil. Methodik der Bestimmung und Darstellung der gährungsbeschleunigenden Substanz der Hefe und Reiskeie. (Biochem. Zeitschr. 112, 203, 1920; C. 1921, I, 376.)
- Frei, W., Zur physikalischen Chemie der filtrierbaren Krankheitserreger. (Arch. f. wissensch. u. prakt. Tierheilkunde 46, Heft 3 u. 4, 1920.)
- Friedberger, E., Weitere Versuche über die vermeintliche Anaphylatoxinbildung aus Stärke und Inulin und über die physikalische Theorie der Anaphylatoxinbildung. [Ueber Anaphylaxie. 60. Mitteil.] (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 30, 275, 1920; C. 1921, I, 311.)
- u. E. Putter, Ist das Anaphylatoxin charakterisiert durch eine eigenartige Flockungsphase der Serumglobuline [Dold]? [Ueber Anaphylaxie. 61. Mitteil.] (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 30, 321, 1920; C. 1921, I, 311.)
- Ueber die Wirkung von feindispersen, anorganischen und organischen, in Wasser unlöslichen Substanzen auf Blutkörperchen, Ambozeptor und auf den Tierkörper. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 30, 227, 1920; C. 1921, I, 310.)
- Freudenberg, E., Ueber den Einfluß der Molke auf das Darmepithel. VI. Mitteil. (Jahrb. f. Kinderheilk. 91, 201; Ber. ges. Physiol. 2, 501; C. 1920, III, 778.)
- Freund, H., Ueber die Entstehung von Giften im Blute. [Ein Beitrag zur Frage der „Proteinkörpertherapie“.] (Med. Klinik 16, 437; C. 1920, III, 698.)
- Guillain, G., Guy-Laroche u. P. Lechelle, Die Reaktion von kolloidem Benzoeharz bei der zerebrospinalen Lucs. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 1199; C. 1920, IV, 704.)
- Haggard, H. W., u. Y. Henderson, Hämatorespiratorische Funktionen. III. Der Irrtum der asphyktischen Azidose. (Journ. Biol. Chem. 43, 3; C. 1920, III, 732.)
- Haguenau, J., Ueber die Anwendung des sensibilisierten kolloiden Goldes für die Lange'sche Reaktion. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 1351, 1920; C. 1921, II, 97.)
- Jensen, H. R., Adsorptionsheilmittel und ähnliche Arzneimittel mit lokaler Wirkung. (Pharm. Journ. 105, 97, 1920; C. 1921, II, 84.)
- Joachimoglu, G., Die theoretischen Grundlagen der Kohletherapie. (R. 83. Vers. Deutsch. Naturforsch. u. Aerzte in Bad Nauheim v. 19.—25. Sept. 1920, Abteil. Pharmakologie. Chem. Ztg. 44, 780, 1920.)
- Ueber die narkotische Wirkung, Wirkung auf den Stoffwechsel und auf die Hornhaut einiger Chloride des Methans, Aethans und Aethylens. (R. 86. Vers. Deutsch. Naturforscher u. Aerzte in Bad Nauheim v. 19. 25. Sept. 1920, Abteil. Pharmakologie. Chem. Ztg. 44, 780, 1920.)
- Kopaczewski, W., u. Z. Gruzewska, Die serische Toxizität und physikalischen Eigenschaften der kolloiden Gele. (Compt. rend. 170, 133; C. 1920, III, 938.)
- Kottmann, K., Kolloidchemische Untersuchungen über Schilddrüsenprobleme. Nebst einer neuen serologischen Untersuchungsmethodik. (Schweiz. med. Wochenschr. 50, 644, 1920; C. 1921, II, 62.)
- Kürten, H., Die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen in ihrer Beziehung zu Cholesterin und Lezithin. (Pflüger's Arch. d. Physiol. 185, 248, 1920; C. 1921, I, 426.)
- Kyrle, J., R. Brandt u. F. Mras, Weiterer Beitrag zur Frage der Goldsolreaktion im Liquor Sekundärsyphilitischer. (Wien. klin. Wochenschr. 33, 745; C. 1920, IV, 581.)
- Langer, H., Zur Theorie der chemotherapeutischen Leistung. (Deutsche med. Wochenschr. 46, 1015; C. 1920, III, 728.)
- Lenzmann, Ueber kombinierte Behandlung der Lues mit Silbersalvarsannatrium und kolloidem Silber. (Deutsche med. Wochenschr. 46, 992; C. 1920, III, 568.)
- Leeuwen, W. S. van, u. J. Zeijndner, Ueber die Adsorption von Giften an Bestandteilen des tierischen Körpers. II. Das Bindungsvermögen von Kaninchenserum für Atropin. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29, 175, 1920; C. 1921, I, 159.)
- Lier, E. H. B. van, Die Proteintherapie und die Behandlung durch Milcheinspritzungen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 64, I, 725; C. 1920, III, 803.)
- Mattill, P. M., K. Mayer u. L. W. Sauer, Der Einfluß intravenöser Einspritzungen von Akaziengummi-Traubenzuckerlösungen auf die Harnabsonderung und das Blutvolumen von Kaninchen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16, 391, 1920; C. 1921, I, 419.)
- Norgaard, A., Ueber die Pepsinbestimmung in achylischen Probemahlzeiten mit besonderer Berücksichtigung der Adsorption von deren festen Teilen. (Biochem. Zeitschr. 197, 145; C. 1920, IV, 500.)
- Perdue, E. M., Neue Gesichtspunkte zur Ursache der bösartigen Geschwülste. (Ann. d'Ig. 30, 497, 1920; C. 1921, I, 339.)
- Peters, E., Ueber die Potenzierung der Kokainwirkung durch Zusatz von Kaliumsulfat. (Deutsche tierärztl. Wochenschr. 29, 3; C. 1921, I, 421.)
- Reiter, H., u. F. Meyer, Untersuchungen über die Grundlagen des Bolus alba-Verfahrens. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85, 284, 1920; C. 1921, II, 286.)
- Renaux, E., Mitreißen des aktiven Prinzips der Bordet-Wassermann'schen Reaktion durch die

- gefallten Globuline. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 1299, 1920; C. 1921, I, 231.)
- Runge, W., Ueber die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen bei Gesunden und Geisteskranken. (Münch. med. Wochenschr. 67, 953; C. 1920, III, 529.)
- Salkowski, E., Ueber die antiseptische Wirkung einiger Chlorderivate des Methans, Aethans und Aethylens. (Biochem. Zeitschr. 107, 191, 1920.)
- Scheffler, L., A. Sartory u. P. Pellissier, Ueber die Anwendung des Natriumsilikats zu intravenösen Injektionen. Physiologische Wirkungen, therapeutische Wirkungen. (Compt. rend. 171, 416, 1920; C. 1921, I, 45.)
- Scheer, K., Untersuchungen über die Sachs-Georgische Reaktion mit Milch luetischer Frauen. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 30, 178; C. 1920, IV, 600.)
- Schreiner, K., Zur Proteinkörpertherapie unter besonderer Berücksichtigung der Syphilis. (Wien. klin. Wochenschr. 33, 748; C. 1920, III, 726.)
- Spiethoff, B., Ueber den Einfluß von Serum auf die Toxizität von chemischen Mitteln und Eiweißkörpern. (Berl. klin. Wochenschr. 57, 797; C. 1920, III, 523.)
- Splittgerber, A., Die neueren Forschungen über den Zusammenhang zwischen Kropf und Trinkwasser. (Wasser u. Gas 11, 82, 1920; C. 1921, I, 424.)
- Storm van Leeuwen, W., u. J. W. Le Heux, Ueber den Zusammenhang zwischen Wirkung und Konzentration bei verschiedenen Arzneimitteln. (Pharm. Weekbl. 57, 278; 310, 1920.)
- Stüpfle, K., Ueber die oligodynamische Metallwirkung auf Bakterien. (Münch. med. Wochenschr. 67, 1166; C. 1920, III, 933.)
- Szent-Györgyi, A. v., Physikalisch-chemische Betrachtungen über Agglutination, Infektion und Immunität. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 30, 144; C. 1920, III, 734.)
- Thieulin, R., Untersuchungen über den Durchgang der verschiedenen Salze des Synkains durch Membranen, die für Mineralsalze undurchlässig sind. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 83, 1347, 1920; C. 1921, I, 121.)
- Wendtlandt, Experimentelle Studien über die Beziehungen der Sachs-Georgi- zur Wassermann'schen Reaktion. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie [I] 30, 202; C. 1920, IV, 582.)
- White, H. L., u. J. Erlanger, Die Wirkung der Erhaltung eines vermehrten Blutvolumens durch intravenöse Injektion hypertotonischer Gummi- oder Glukoselösungen bei normalen, asphyktischen und unter Shock stehenden Hunden auf die Blutzusammensetzung. (Amer. Journ. Physiol. 54, 1, 1920; C. 1921, I, 377.)
- Wolfenstein, R., Zur Kenntnis der ameisensauren Tonerde. (Pharm. Ztg. 65, 1018, 1920; C. 1921, II, 468.)
- Woodward, H. E., u. C. L. Alsberg, Ein Vergleich der Wirkung gewisser Saponine auf die Oberflächenspannung von Wasser mit ihrer hämolytischen Kraft. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16, 237, 1920; C. 1921, I, 58.)
- Feild, A. L., Atomstruktur der Metalle in fester Lösung. (Chem. Metallurg. Eng. 22, 580, 1920; C. 1921, II, 261.)
- Grube, G., Nachtrag zu der Arbeit: Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupfers. (Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 53, 1921.)
- u. V. Reuß, Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupfers. (Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 45, 1921.)
- Honda, K., Ueber eine mechanische Theorie der Härte von Metallen. (Science reports of the Tōkoku imp. Univ. [I] 6, 95, 1917; C. 1921, II, 398.)
- Keil, W., Verdickung des Elektrolyten galvanischer Elemente. D. R. P. 324587, Kl. 21b vom 2. 10. 1917, ausg. 28. 8. 1920; C. 1920, IV, 467.
- Schoop, M. U., 10 Jahre Metallspritz-Verfahren. (Chem.-Ztg. 44, Nr. 131, 813, 1920.)
- Stromeyer, K., Edelsande. (Tonind.-Ztg. 44, 886; C. 1920, IV, 526.)

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

- Alexander, J., Ultramikroskopische Prüfung einiger Tone. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 3, 612, 1920; C. 1921, II, 444.)
- Basset, L. P., Verfahren der Herstellung von Zement oder hydraulischem Kalk aus Gips oder Anhydrit. D. R. P. 326216, Kl. 80b vom 21. 10. 1913, ausg. 23. 9. 1920; Zus.-Pat. zu Nr. 324570; C. 1920, IV, 528; Franz. Priorität vom 21. 10. 1912; C. 1920, IV, 742.
- Beneke, A., Ueber den Kolloidcharakter des Tons in seiner praktischen Bedeutung. (Sprechsaal 53, 490, 1920; C. 1921, II, 299.)
- Bichowsky, F. R. v., Bemerkungen über die mechanischen Vorgänge beim Verwittern von Glas. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 3, 309, 1920; C. 1921, II, 351.)
- Brown, G. H., u. W. L. Howat, Die Schlammung der Tone und Kaoline unter Zuhilfenahme von verflüssigend wirkenden Reagenzien und der Einfluß dieses Verfahrens auf die Farbe des Schlammgutes. (Trans. of the Amer. Ceram. Soc. 17, 81; Sprechsaal 53, 431; C. 1920, IV, 708.)
- Clare, R. L., u. D. F. Albery, Die Wirkungen von Schwankungen in der Korngröße des feuerfesten Bestandteiles der Terrakottamasse. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 3, 384, 1920; C. 1921, II, 353.)
- C. K., Etwas über Titanweiß. (Svensk Kem. Tidskr. 32, 165, 1920; C. 1921, II, 228.)
- Die Farbenglasschmelze. (Glas.-Ind. 31, 209, 217, 225, 233, 289, 297, 305; C. 1920, IV, 674.)
- Ferrari, F., Ueber die Theorie des Bindens und Härtens von Portlandzement. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 2, 620, 1920; C. 1921, II, 444.)
- Fuller, D. H., Das Prüfen von Tonen auf Eignung als Betonzusatz. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 3, 256, 1920; C. 1921, II, 353.)
- Germann, A. F. O., Entglasung von Glas, eine Oberflächenerscheinung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 11, 1921.)
- Guttman, A., Der Einfluß von Gips- und Chlorkalziumzusätzen zum Zement auf sein Schwinden. (Zement 9, 310, 429; C. 1920, IV, 527.)
- Hodtsman, H. I., u. J. W. Cobb, Die vorübergehende Temperaturexzension feuerfester Stoffe. (Gas-Journal 151, 184; Journ. f. Gasbeleuchtung 63, 728, 1920; C. 1921, II, 255.)
- Landrum, R. D., u. L. J. Frost, Titanemaille. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 3, 316, 1920; C. 1921, II, 356.)

X. Technik.

b) Metallurgie.

- Blum, W., Die Einflüsse, welche die Struktur galvanischer Metallniederschläge bedingen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 36, 213, 1920; C. 1921, II, 356.)

- Lewis, W. K., u. F. P. Baker, Die Deckkraft von Farben. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 890, 1920; C. 1921, II, 228.)
- Nitzsche, H., Baulehmpfung. (Tonind.-Ztg. **44**, 1205, 1213, 1238, 1920; C. 1921, II, 258.)
- Platzmann, C., Ueber Anhydrit und seine mörtelbildenden Eigenschaften. (Zement **9**, 525, 1920; C. 1921, II, 300.)
- Sachse, H. E., Leukolith, ein Mörtelbildner aus Anhydrit. (Tonind.-Ztg. **44**, 1017; C. 1920, IV, 675)
- Schurecht, H. G., Schlammversuche mit amerikanischen Kaolinen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **3**, 355, 1920; C. 1921, II, 352.)
- r., Schüttgelb und Schüttgelbimitationen. (Farben-Ztg. **25**, 1616, 1669; C. 1920, IV, 531.)
- Watts, A. S., Einteilung der Tone auf Grundlage ihrer keramischen Eigenschaften. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **3**, 247, 1920; C. 1921, II, 352.)

d) Photographie.

- Homolka, B., Ueber die Lichtempfindlichkeit des Kollodiums. (Photogr. Korr. **57**, 239, 1920; C. 1921, II, 279.)
- Oelze, F. W., Orthochromatische Mikrophotographie. (Phot. Rundsch. **56**, 97, 1919.)
- Rennwick, F. F., Photographische Bilder, sichtbare und unsichtbare. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 156; C. 1921, II, 91.)
- Tammann, G., Ueber die Lichtwirkung auf schwer lösliche Oxyde in den Lösungen von Silbersalzen. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **114**, 151, 1920; C. 1921, I, 399.)

e) Färberei.

- Brenner, C., Beitrag zur Theorie der Farblacke. (Helv. Chim. Acta **3**, 90, 1920.)
- Hillig, H., Die Prüfung des Leimes als Farbenbindemittel. (Farben-Ztg. **26**, 723, 779, 1920; C. 1921, II, 450.)
- Krostewitz, W., u. R. Solbach sen., Indigograu. (Textilberichte **1**, 30, 1920.)
- König, M., Mannigfache Ursachen der Fleckenbildung in wollfarbigen Stoffen. (Textilber. über Wissensch., Ind. und Handel **1**, 100; C. 1920, IV, 747.)
- Farbtonänderungen bei wollfarbiger Ware durch Einfluß der Temperatur. (Textilber. über Wissensch., Ind. und Handel **1**, 9, 32; C. 1920, IV, 747.)
- Justin-Mueller, Ed., Diaminfarbstofflacke für Druck. Rev. gén. des Matières colorantes etc. **24**, 115; C. 1920, IV, 748.)
- Langer, A., Die Herstellung von Tusch- und Stempelfarben. (Chem.-Ztg. **44**, 951, 1920; C. 1921, II, 360.)
- Strachan, E. K., Die Stellung der physikalischen Chemie in der Untersuchung der Farbstoffe. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**, 1080, 1919; C. 1920, IV, 749.)
- Wilson, L. Ph., u. M. Imison, Das Färben der Kunstseide. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 322, 1920; C. 1921, II, 421.)
- Winter, A., Ueber Färben und Appretieren von Stapelfasergeweben. (Textilber. über Wissensch., Ind. und Handel **2**, 40; C. 1921, II, 420.)

f) Gerberei.

- Casaburi, V., Die Gerbung von Häuten mit Eisensalzen. Collegium Nr. 602, 295, 1920.)

- Freudenberg, K., Ueber Gerbstoffe. V. Phloroglucingerbstoffe und Katechine. Konstitution des Gambirkatechins. (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 1416; C. 1920, III, 714.)
- Ueber Depside und Gerbstoffe. (Collegium Nr. 609, 10, 1921.)
- Grasser, G., Ueber Blößenquellung. (Collegium 1920, 353, 405, 456, 512; C. 1921, II, 465.)
- Gerbwirkung und Blößenquellung. (Collegium Nr. 609, I, 1921.)
- Elektrochemie der Gerbstoffe. (Collegium 1920, 17, 49, 137, 200, 277, 332; C. 1920, IV, 594.)
- Synthese gerbender Stoffe. (Collegium Nr. 602, 234, 1920.)
- Griliches, E., Zur Kenntniss der Einbadchromgerbung. (Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 342; C. 1920, IV, 450; Collegium Nr. 605, 416, 1920; 606, 471, 1920.)
- Immerheiser, C., Bestimmung und Verhalten der freien Schwefelsäure im Leder und in tierischer Haut. (Ledertechn. Rundsch. **12**, 129; C. 1920, IV, 594.)
- Knappe, E., Ueber Tanninextraktion. (Chem.-Ztg. **45**, 239, 1921.)
- Krug, W., Bericht über vergleichende Hautpulverprüfungen. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **15**, 48, 1920.)
- Mc Laughlin, G. D., u. R. E. Porter, Ueber das Schwellen und Verfallen von geäschter Haut in pflanzlichen Gerbbrühen. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **15**, 557, 1920; C. 1921, II, 148.)
- Moeller, W., Die Aldehydgerbung. VI. (Collegium Nr. 609, 20, 1921.)
- Das gerbereichemische Verhalten der Sulfogruppe künstlicher Gerbstoffe. (Ledertechn. Rundsch. **12**, 154, 161, 1920; C. 1921, II, 239.)
- Der proteolytische Faktor in der Gerbstoffanalyse. (Collegium Nr. 603, 307, 1920; 604, 374, 1920.)
- Die Mineralgerbung. III. (Collegium Nr. 608, 552, 1920.)
- Untersuchungen über Gerbvorgänge. III. (Ledertechn. Rundsch. **13**, 1, 10; C. 1921, II, 466.)
- Untersuchungen über Gerbvorgänge. II. (Ledertechn. Rundsch. **12**, 177, 189, 1920; C. 1921, II, 466.)
- Untersuchungen über Gerbvorgänge. (Ledertechn. Rundsch. **12**, 89, 97, 108, 116; C. 1920, IV, 450.)
- Verhalten und Bestimmung freier Schwefelsäure im Leder. II. (Collegium Nr. 465, 1920; C. 1921, II, 426.)
- Die Vorgänge bei der Gerbung. (Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 221; C. 1920, IV, 696.)
- Stiasny, Ed., Die Aufgaben eines Forschungsinstitutes für Lederindustrie. (Collegium Nr. 449, 1920; C. 1921, II, 382.)
- Einige Bemerkungen über die Vorgänge bei der Einbadchromgerbung. (Collegium Nr. 479, 1920; C. 1921, II, 382.)
- Ueber einige Probleme der gerbereichemischen Forschung. (R. Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, Nr. 97, 456, 1920; Collegium Nr. 602, 255, 1920.)
- Schultz, G. W., u. T. Blackadder, Einige Beobachtungen zur Bestimmung des wahren Gerbwertes von Gerbstoffauszügen nach dem Verfahren von Wilson und Kern. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **15**, 654, 1920; C. 1921, II, 426.)
- Süvern, K., Ueber neuere synthetische Gerbmittel. (Collegium Nr. 609, 31, 1921.)

- Terrasse, G. L., Die Hautsubstanz. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **15**, 608, 1920; C. 1921, I, 375.)
- Thomas, A. W., Die Diffusion von Gerbstoffauszügen in Gelatinegel und dessen Beziehung zu den von Wilson und Kern erhaltenen Ergebnissen. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **15**, 593, 1920; C. 1921, II, 149.)
- u. M. W. Kelly, Zeitfaktor bei der Adsorption von Chromsulfat durch Hautsubstanz. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **15**, 487; C. 1920, IV, 514.)
- Wilson, J. A., Pflanzliche Gerbung als ein kolloid-chemischer Prozeß. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **15**, 374, 1920.)
- Die Vorgänge beim Beizen. (Hide and Leather **60**, Nr. 24, 76, 1920; C. 1921, II, 382.)

g) Kautschukchemie

- Alexander, P., Die Regeneration des Kautschuks in technischer und wirtschaftlicher Beziehung. (Chem. Ind. **43**, 531, 1920; C. 1921, II, 364.)
- Dubosc, A., Anwendung der Amido- und Amino-Verbindungen des Furfurols bei der Vulkanisation. (Caoutchouc et Guttapercha **17**, 10495; C. 1920, IV, 718.)
- Theorie der Beschleunigung bei der Vulkanisation. (Caoutchouc et Guttapercha **17**, 10511; C. 1920, IV, 718.)
- Harries, C., Zur Geschichte des synthetischen Kautschuks. (Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, [I], 226, 1920.)
- Hutin, A., Die gegenwärtigen Theorien der Vulkanisationsbeschleunigung. (Rev. des produits chim. **23**, 697, 1920; C. 1921, II, 364.)
- Judd Lewis, S., u. B. D. Porritt, Vorläufige Mitteilung über die Absorption des Lichtes durch Kautschuk. (Journ. Chem. Ind. **40**, Nr. 2, 18, 1921.)
- — Der Peachey-Vulkanisationsprozeß. (The India Rubber World **62**, 834, 1920.)
- Peachey, S. J., u. A. Skipsey, Neuer Vulkanisationsprozeß. (Journ. Chem. Ind. **40**, Nr. 1, 5, 1921.)
- Porritt, B. D., Die Einwirkung des Lichtes auf Kautschuk. (India Rubber Journ. **60**, 1159, 1920; C. 1921, II, 363.)
- Twiss, D. F., u. F. Thomas, Die relative Wirksamkeit verschieden allotroper Schwefelformen gegenüber Kautschuk. (Journ. Chem. Ind. **40**, 48, 1921.)
- Wiegand, W. B., Einige Betrachtungen über die Zugfestigkeitskurve des Kautschuks. (India Rubber Journ. **60**, 379, 423; C. 1920, IV, 476.)

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

- Dawidowsky, F., Die Leim- und Gelatinefabrikation. 49 Abbildungen. 5. vollständig umgearbeitete Auflage. A. Hartleben's Verlag, Wien und Leipzig. (Chem.-techn. Bibliothek **15**.)
- Matzdorff, O. H., Kaltleim und seine Fabrikation. (Textilber. über Wissensch., Ind. und Handel **1**, 56, 1920; C. 1921, II, 74.)
- Sauvageau, C., Ueber Agar liefernde einheimische Florideen. (Compt. rend. **171**, 566, 1920; C. 1921, I, 294.)
- Tryller, H., Beiträge zur Chemie der Kartoffelstärkefabrikation. (Chem.-Ztg. **44**, Nr. 134, 833, 1920.)
- Wirkung von Oel und Wärme auf Leim. (Chem. Metallurg. Eng. **23**, 16; C. 1920, IV, 607.)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

- Allison, L. R. W., Vulkanfaser. (Chem. Metallurg. Eng. **22**, 1126, 1920; C. 1921, II, 140.)
- Blücher, H., Plastische Massen. (Chem.-Ztg. **44**, 905, 1920; C. 1921, II, 324.)
- Bonwitt, G., Verwendung und Verarbeitung von Azetylzellulosen. (Chem.-Ztg. **44**, 973, 1920.)
- Deschiens, M., Zelluloseazetat und seine industriellen Anwendungen. (Chimie et Industrie **3**, 591; C. 1920, IV, 753.)
- Eder, J. M., Photoxylin, ein neues Kolloidumfabrikat der Gesellschaft Dynamit-Nobel in Wien. (Photogr. Korr. **57**, 272, 1920; C. 1921, II, 280.)
- Galewsky, P., Kunstleder und Kautschukersatz. (Textilber. **1**, 54, 1920.)
- Herzog, A., Ueber die physikalischen Veränderungen der Flachsfaser beim Merzerisieren. (Mitt. des Forschungsinst. Sorau; Textilber. über Wissensch., Ind. und Handel **1**, 159, 202, 229, 1920; C. 1920, IV, 751; C. 1921, II, 138.)
- Zur Untersuchung der Faserstoffe im polarisierten Lichte. (Textile Forschung **2**, 52, 1920.)
- Knecht, Ed., u. L. Thompson, Herstellung und Eigenschaften hoch oxydierter Zellulose. (Journ. Soc. Dyers Colourists **36**, 251; C. 1920, III, 914.)
- Leigh Barnett, W., Neue Methode zur Herstellung von Zelluloseazetat. (Journ. Chem. Ind. **40**, Nr. 2, 8, 1921.)
- Leuchs, O., Ueber Zelluloseäther. (Kunststoffe **10**, 145; C. 1920, IV, 753.)
- Paschke, F., Ueber Strohlignin. (Wochenbl. Papierfabr. 1920, 1139.)
- Reychler, A., Die Einwirkung von Wasser auf Wolle. (Bull. Soc. Chim. Belgique **29**, 291, 1920; C. 1921, II, 139.)
- Schwalbe, C. G., Zellstoffchemische Abhandlungen. (Jahrgang 1920. [12 Hefte] Heft 1—5 Berlin; C. 1920, III, 703.)
- Tagliani, G., Neue Diastasepräparate und ihre Bedeutung für die Textilindustrie. (Zeitschr. f. angew. Chem. **34**, 69, 1921.)
- Wedorf, Ueber Alkylzellulosen und ihre Verwendung. (Kunststoffe **10**, 113; C. 1920, IV, 753.)
- Wilson, L. P., Die Industrie der künstlichen Seide. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 266; C. 1920, IV, 653.)
- Witham, G. S., Moderne Pulpen- und Papierherstellung; ein praktisches Lehrbuch. (The Chemical Co., New York, 599 S., 6 Doll.)

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

- Beedle, F. C., u. T. R. Bolam, Hydrolytische Alkalinität von reinen und Handelsseifen. (Journ. Chem. Ind. **40**, 27, 1921.)
- Bencke, A., Das Schmiermittel als ein Problem der Kolloidchemie. (Der chem.-techn. Fabrikant; Seifensied.-Ztg. **17**, 34, 759, 1920.)
- Brillouin, M., Anisotrope Verbindung — ideale Schmiermittel. (Journ. de Physique et Radium **1**, Nr. 2, 33, 1920.)
- Groote, M. de, Die Herstellung von Duftemulsionen. (Amer. Perfumer **15**, 131; C. 1920, IV, 507.)
- Holde, D., Ueber Anhydride höherer Fettsäuren als synthetische Neutralfette. (Biochem. Zeitschr. **108**, 317, 1920.)
- u. N. Singalowsky, Ueber Oberflächenspannungen auf dem Oelgebiete. I, II. (Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 267, 290, 1920; C. 1921, II, 237.)

- Lord, E. C. E., Ultramikroskopische Prüfung von dispersen Kolloiden in bituminösem Wegematerial. (Journ. Agricult. Research 17, 167, 1919; C. 1921, II, 237.)
- Morrell, R. S., Anwendung der Katalyse auf die Oxydation der Oele. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 153, 1920.)
- Pollmann, W., Kolloides Harz. (Chem.-Ztg. 44, 976, 1920.)
- Rasser, E. O., Der Seifenwaschprozeß. (Zeitschr. f. ges. Textilind. 23, 314, 330, 357, 367, 1920; C. 1921, II, 315.)
- Raybaud, L., Ueber ein Gummiharz der Euphorbia tirucalli. (Compt. rend. Soc. de Biol. 83, 1442, 1920; C. 1921, I, 294.)
- Röderer, W. R., Die Jodzahl von Mineralölprodukten. (Zeitschr. f. angew. Chem. 33, I, 235, 1920.)
- Schlick, W., Vom Kochen und Trocknen des Holzöls. (Farben-Ztg. 25, 2025; C. 1920, IV, 442.)
- Schwedhelm, H., Die Zähigkeit von Oelen und anderen Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur. (Chem.-Ztg. 45, 41, 1921.)
- Wegner von Dallwitz, R., Das Wesen der Kapillarität, ihre Beziehungen zur Schmierergiebigkeit der Schmieröle und zur Schmierfähigkeit der Metalle. (Petroleum 16, 249, 285; C. 1920, IV, 593.)
- Wells, H. M., u. J. E. Southcombe, Schmierung und der Keimvorgang. (Chem. News 121, 133, 1920; C. 1921, II, 236.)
- Weston, F. E., Kolloider Ton in der Seifenfabrikation. (Chemical Age; Seifensied.-Ztg. 47, 519; C. 1920, IV, 444.)
- Wolff, H., Lösungsmittel und Lackbeschaffenheit. (Farben-Ztg. 25, 668, 1920.)
- l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.*
- Lüers, H., Physikalisch-chemische Untersuchungen von Bieren. (R. 43. ordentliche Mitgliederversammlung der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München am 24. Oktober 1919; Chem.-Ztg. 44, Nr. 133, 827, 1920.)
- u. M. Schneider, Ausbeuteversuche an einem mangelhaft gelösten Malze. (Zeitschr. f. ges. Brauwesen 43, 313, 321, 329, 1920; C. 1921, II, 269.)
38. ordentliche Generalversammlung des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin“ (V. L. B.). (Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 306, 1920.)
- Staiger, G., Studien über Flockenhefen. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 43, 327, 1920; C. 1921, II, 270.)
- m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.*
- Bailey, C. H., Hygroskopische Feuchtigkeit von Mehlen bei verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 12, Nr. 11, 1102, 1920.)
- Calvin, G., Ein nicht fühlbarer Toilettepuder. (La Parfumerie moderne 13, 172; C. 1920, IV, 699.)
- Chorower, Ch., Verschiedenes Verhalten der Kaseinarten (Kuh- und Ziegenkasein) in bezug auf Viskositätsbildung. (Chem.-Ztg. 44, 605; C. 1920, III, 672.)
- Daniels, F., B. H. Kepner u. P. P. Murdick, Hydratationswärme und spezifische Wärme von Weizenmehl. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 760; C. 1920, IV, 651.)
- Gowen, J. W., Variation und Art der Absonderung der festen Körper der Milch. (Journ. Agricult. Research 16, 79, 1919; C. 1921, II, 40.)
- Großfeld, J., Versuche zur Lockerung von Brot und Backwaren. (Chem.-Ztg. 44, Nr. 143, 889, 1920.)
- Herter, W., Die Unterscheidung der Weizen- und Roggenstärke auf Grund ihrer Verkleisterungstemperatur. (Textilber. über Wissensch., Ind. und Handel 1, 8, 1920; C. 1921, II, 76)
- Konrich, F., Ueber die Struktur des Gefrierfleisches und sein bakteriologisches Verhalten vor und nach dem Auftauen. (Veröff. a. d. Geb. d. Mil.-San.-Wesens 1920, 1—24; C. 1920, IV, 572.)
- Masters, H., u. M. Maughan, Eine experimentelle Untersuchung über die Wirkung gewisser organischer und anorganischer Stoffe auf die Backfähigkeit von Mehl und auf die Gärung der Hefe. (Biochemical Journ. 14, 586, 1920; C. 1921, II, 39.)
- Matthis, Eine neue Methode der Schnitzelkonservierung. (Deutsch. Zuckerind. 45, 291, 1920; C. 1920, IV, 479.)
- Mohs, K., Ueber die Backfähigkeit der Mehle. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen 12, Nr. 9, 137.)
- Müller, A., Ueber die Zusammensetzung der Schlammkuchen und neue wirksame Mittel zur Verbesserung ihrer Auslaugbarkeit. (Zeitschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 44, 374, 1920; C. 1921, II, 317.)
- Neuberg, C., u. E. Reinfurth, Die milchsäuren Alkalien als Glycerinersatz. (Per- und Perkaglycerin). (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 1783, 1920.)
- Rabe, F., Zur Kenntnis des Ormicets. (Pharm. Ztg. 65, 965, 1920; C. 1921, II, 331.)
- Die Zusammensetzung des Ormicets. (Pharm. Ztg. 65, 350, 1920; C. 1921, II, 330.)
- Rapp, Das Münchener Extraktionsverfahren zur Gehaltsbestimmung der Alkaloide in Drogen und deren Präparaten. (Süddeutsch. Apoth.-Ztg. 60, 867, 877; C. 1920, IV, 728.)
- Reckitt and Sons, Ltd., u. C. H. Hardy, Hull. Herstellung von Reisstärke. (Engl. Pat. 147255 vom 7. Mai 1919; Chem.-Ztg. 44, Nr. 140, 308; 1920.)
- Roeder, H., Ein weiterer Vorschlag zu Versuchen über die Lockerung von Brot- und Backwaren. (Chem.-Ztg. 45, 207, 1921.)
- Schmatolla, O., Liquor Aluminii formicici und Ormicet. (Pharm. Ztg. 65, 778, 1920; C. 1921, II, 330.)
- Utz, Ueber einige neuere Verfahren zum Nachweis einer Wässerung der Milch. (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 21, 1921.)
- Wolffenstein, R., Zur Kenntnis der ameisensauren Tonerde. (Pharm. Ztg. 65, 874, 1920; C. 1921, II, 330.)
- n) Abwässer.*
- Bach, H., Die Bestimmung der Kolloide im Abwasser. (Gesundheitsingenieur 43, 600, 1920; C. 1921, II, 394.)
- o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbildung, Zerkleinern, Rauchfrage.*
- Ayres, E. E. jr., Abscheidung von Oelen aus Seifenwasseremulsionen. (Chem. Metallurg. Engin. 22, 1057, 1920; C. 1921, II, 136.)
- Bates, B. R., Betrachtungen über die Abscheidung von Kolloiden bei der Flotation. (Engin. Mining Journ. 109, 552; C. 1920, IV, 605.)
- Bock, J. C., Eine Untersuchung von Entfärbungskohle. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1564, 1920.)

- Fulton, Ch. H., u. J. B. Read, Rösten von Zinkkonzentraten in Suspensionen. (Engin. Mining Journ. 110, 405; C. 1920, IV, 677.)
- Langmuir, I., Der Mechanismus der Oberflächenphänomene beim Schwimmverfahren. (Trans. Faraday Soc. 15, Teil 3, 62, 1920; C. 1920, IV, 676.)
- Mościcki, I., u. K. Kling, Ueber neue technische Methoden zur Trennung von wasserhaltigen Oel-emulsionen. (Przemysł Chemiczny 4, 2; C. 1920, IV, 448.)
- Nathansohn, A., Verfahren zur Vorbereitung von Suspensionen für die Aufbereitung. (D. R. P. 323836, Kl. Ia vom 19. 12. 1919, ausg. 9. 8. 1920; C. 1920, IV, 742.)
- Rasser, E. O., Verwertung wichtiger Abfallstoffe. (Bayr. Ind.- u. Gewerbebl. 106, 252, 1920; C. 1921, II, 460.)
- Scala, A., Die Lösung von Blei im Trinkwasser. (Ann. d' Ig. 30, 35, 1920; C. 1921, II, 103.)
- Simmersbach, B., Die Aufbereitung von Erzen nach dem Schwimmverfahren. (Chem.-Ztg. 45, 357, 383, 1921.)
- Vogtherr, H., Ueber Permutite. (Zeitschr. f. angew. Chem. 33, [1], 241, 1920.)
- Young, S. W., u. N. P. Moore, Laboratoriumsuntersuchungen über Sulfiderzanreicherung. II. Die Bildung von Kupferkies auf künstlichem Wege. (Econ. Geol. 11, 574, 1916; N. Jahrb. f. Mineral. 1920, 274, 1920; C. 1921, I, 275.)
- — Laboratoriumsuntersuchungen über sekundäre Sulfidanreicherung. I. Die Kupfersulfide und Schwefelwasserstoff. (Econ. Geol. 11, 349, 1916; N. Jahrb. f. Mineral. 1920, 272, 1920; C. 1921, I, 274.)
- Zerban, F. W., Die Farbänderung von Zuckerrohrsaft und die Natur des Zuckerrohrannins. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11, 1034, 1919; C. 1921, I, 177.)

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Hauer, F. v., Die Polarisation des Lichtes in trüben Medien im Hinblick auf das Himmelslicht. (Ann. f. Physik 57, 145, 1918.)

Daß das Himmelslicht im wesentlichen als das in einem trüben Medium zerstreute Licht aufzufassen ist, sucht der Verfasser durch Vergleiche der in der Atmosphäre und an einem Mastixemulsoid ermittelten Polarisation zu beweisen. An verschiedenen konzentrierten Mastixsolen wurde die spektrale Lage des Polarisationsmaximums bestimmt. Die Pernter'schen Befunde, daß das Polarisationsmaximum verdünnter Sole im Grün liege, wurde auf eine störende Wirkung falschen Lichtes zurückgeführt. Konzentrierte Sole zeigen ein ausgeprägtes Maximum im Rot; ebenso verdünnte Sole, wenn falsches Licht peinlichst ausgeschaltet wird. Zusatz grober Teilchen (Stärke) verschiebt das Maximum nach Blau. Die Intensität der Lichtquelle beeinflußt die Lage des Polarisationsmaximums nicht.

F. Sekera.

Hevesy, G. v., Die Selbstdiffusion in geschmolzenem Blei. (Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 363, 1920.)

Eindiffundieren von radioaktivem Bleiisotop in inaktives geschmolzenes Blei. Nach einigen Tagen wurde der Bleiblock erkalten gelassen, in Stücke zerlegt und diese elektroskopisch auf ihre α -Aktivität geprüft. Die Selbstdiffusionskonstante ergab sich bei 343 Grad zu 2,2 qcm pro Tag. Sie ist dreimal so schnell wie diejenige von wässrigem Bleion.

R. E. Lg.

Loeb, J., Die Umkehr des Ladungssinns von Kollodiummembranen durch dreiwertige Kationen. (Journ. of General Physiol. 2, 659, 1920.)

Säuren und dreiwertige Kationen laden die mit Proteinschichten bedeckten Kollodiummembranen positiv. Ohne Protein tritt diese Wirkung nicht ein. Man muß eine chemische Aenderung des Proteins hierbei annehmen.

R. E. Lg.

Polanyi, M., Neuere über Adsorption und Ursache der Adsorptionskräfte. (Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 370, 1920.)

Annahme, daß die Moleküle des Adsorbens und adsorbierten Stoffes sich bei Annäherung selbsttätig

so deformieren, daß entgegengesetzt elektrische oder magnetische Pole der Moleküle einander relativ näher kommen. Diese Deformationstheorie kann auch auf die Kohäsion angewandt werden.

R. E. Lg.

Arbeiten über allgemeine Kolloidchemie.

Thomas, A. W., Die Nomenklatur der Kolloidchemie. (Science 47, 10, 1918.)

Die in die Literatur von verschiedenen Forschern eingeführten Bezeichnungen werden nebeneinander gestellt. Besonders berechtigt scheint die Unterscheidung zwischen „gel by coagulation“ (Niederschlag) und „gel by stiffening“ (Gallerte). — Andererseits sind viele Unterschiede rein sprachlicher Natur (z. B. ... the German adjective „disperse“ is „dispersed“ in English ... oder ... statt „Dispersions-Mittel“ „dispersion medium“ und nicht „dispersion means“).

F. Sekera.

Wilson, J. A., Theorie der Kolloide. (Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1982, 1916.)

Die Doppelschicht der Kolloidoberfläche wird an der Hand eines Osmosphenomens erläutert. Eine Kongorotlösung wird durch ein Ultrafilter von einer NaCl-Lösung getrennt. Das Anion der organischen Sulfosäure ist nicht diffusionsfähig, wohl aber das Na-Ion des Farbstoffes und die Ionen der NaCl-Lösung. Es wird ein osmotisches Gleichgewicht erreicht, das durch die Gleichheit der Ionenprodukte zu beiden Seiten der Membran gegeben ist. Zu beobachten ist, daß auf der Seite des Farbstoffes das Nal-Ion im Ueberschuß vorhanden ist. — Dem diffusions-trägen Säureanion entspricht nun das kolloide Teilchen, die Oberflächenschicht wird durch die höhere Ionenkonzentration auf der Farbstoffseite dargestellt. Die Ueberlegung kann sich aber nur auf jene Kolloide beziehen, die als Elektrolyte betrachtet, ein kolloides Ion besitzen, während das diffusible Ion an der Oberflächenschicht Anteil nimmt. — Für organische Kolloide kommt die Theorie nicht in Betracht, ein Zeichen, daß nur ein Teilprozeß beschrieben wird, der mit der Adsorption gemeinsam die Oberflächenschicht bildet, wenn es sich um Kolloide der erwähnten Art (z. B. Kongorot) handelt. Auch die Unstimmigkeit

mit dem Adsorptionsisotherm $z = K \cdot x^{1/p}$ ist auf diese Beschränktheit der Theorie zurückzuführen.

F. Sekera.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Loeb, J., Ionenserien und die physikalischen Eigenschaften der Proteine, I. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 85, 1920.)

Untersuchungen über den Einfluß von Säuren und Basen auf den osmotischen Druck von Lösungen von Eialbumin und Gelatine und auf die Viskosität von Gelatinelösungen. Bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration und gleicher Konzentration des ursprünglich isoelektrischen Proteins findet sich kein Unterschied in den Wirkungen von HCl, HBr, HNO₃, Essig-, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Bernstein-, Wein-, Zitronen- und Phosphorsäuren. Das gleiche gilt für Li-, Na-, K- und NH₄-Salze. H₂SO₄, Ca(OH)₂ und Ba(OH)₂ bilden Proteinsalze, in welchen das entsprechende Ion zweiwertig und der osmotische Druck und die Viskosität nur die Hälfte oder weniger als diejenigen der obigen ist. Die Ionenserien zeigen sich also hier nicht. Die anders lautenden Resultate früherer Forscher sind wahrscheinlich hauptsächlich dadurch bedingt, daß sie nicht mit gleicher Wasserstoffionenkonzentration arbeiteten, sondern mit gleichen Mengen der Säuren und Alkalien (??).

R. E. Lg.

Mazzuechelli, A., u. D. Vita, Ueber Kolloidgemische des Kalziumfluorides. (Gazz. Chim. Ital. 50, 232, 1920.)

Der Autor studiert Fällungsreaktionen zwischen vier Salzen, so daß zwei Fällungsprodukte entstehen, die unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln nebeneinander als Kolloide bestehen bleiben. Als Beispiel sei herausgegriffen



Die Reaktion ergibt CaFl₂ und ZnS in kolloid-disperser Form. Gleichnamigkeit der Ladungen beider Kolloide ist naturgemäß Bedingung für die Stabilität der Kolloidgemische; aber auch die Löslichkeitsbeeinflussung durch die Reaktionspartner ist für letztere von Bedeutung.

F. Sekera.

Szent-Györgyi, A. v., Eine mikroskopische Ueberführungsmethode. Studien über Eiweißreaktionen, I. (Biochem. Zeitschr. 110, 116, 1920.)

Die zu untersuchende kolloide Lösung bildet einen Tropfen zwischen Deckglas und Objektträger. Zuleitung des Stromes von den unpolarisierbaren Elektroden mit Hilfe von zwei Flüssigkeitsbrücken aus NaCl-haltigem Agar. Bei optisch nicht auflösbaren Systemen setzt man etwas reine Tierkohle zu und bestimmt deren Wanderungsrichtung. Die Kohle selbst hat zwar eine anodische Wanderung, nimmt jedoch, z. B. an Eiweiß adsorbiert, die Richtung des Eiweißes an.

R. E. Lg.

Szent-Györgyi, A. v., Die Wirkung der Elektrolyte auf das Serumalbumin. (Biochem. Zeitschr. 110, 119, 1920.)

Die einwertigen Kationen höchster Entladungsspannung haben auf natives oder denaturiertes Albumin weder fallende noch umladende Wirkung (K, Na, NH₄). Zweiwertige Kationen hoher Entladungsspannung haben bloß umladende Wirkung (Ca, Mg). Die anderen Kationen geringerer Entladungsspannung zeigen beide Wirkungen, die bei verschiedenen Konzen-

trationen liegen. Im Gegensatz zum denaturierten Albumin fallen beim nativen Umladung und Flockungsmaximum stets zusammen.

R. E. Lg.

Szent-Györgyi, A. v., Eine Methode zur experimentellen Prüfung der Molekulartheorie und der Avogadro-Loschmidt'schen Zahl. (Zeitschr. f. physik. Chem. 95, 247, 1920.)

Eine durch Dialyse praktisch salzfrei gemachte Lösung von Serumalbumin gibt beim Sieden eine dickmilchige Flüssigkeit. Die im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen bestehen wahrscheinlich aus zwei Phasen: aus dem ungelösten, ausgefallenen Eiweiß und einer anhaftenden Spur von gelösten und dissoziierten Eiweißmolekülen. Letztere verleihen dem Eiweißkörnchen eine schwache negative Ladung. Die außerordentlich hohen Verdünnungen, in welchen noch AlCl₃ umladet (10⁻⁵) brachte den Gedanken nahe, daß ein Ion dieses Salzes zur Umladung eines Eiweißteilchens ausreichen muß. Dahingehende vorläufige Versuche geben zwar etwas höhere Werte als die Loschmidt'sche Zahl. Von genaueren Versuchen wird bessere Uebereinstimmung erwartet.

R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Hahn, O., u. H. Gille, Ueber die Löslichkeit der Erdsäuregele in Wasserstoffsperoxydsäuregemischen. (Zeitschr. f. allgem. u. anorgan. Chemie 112, 283, 1920.)

Nach L. Weiß und M. Landecker (1909) soll es leicht gelingen, die frisch gefällten Gele der Tantal-, Niob- und Titansäure dadurch von den meisten übrigen Elementen zu trennen, daß man die in irgend einer Weise gefällten Erdsäuren bei Anwesenheit einer Base oder Säure mittelst H₂O₂ in Lösung bringt und die Erdsäuren dann durch Kochen mit schwefliger Säure quantitativ wieder ausfällt. Hier wird die analytische Bedeutung der Methode dann abgestritten, wenn Tantalsäure zugegen ist. „Unter den Bedingungen der vorliegenden Versuche sind Titan molekulardispers, Niob und Tantal kolloid. Sind Titan und Tantal zusammen vorhanden, so erhöht das Titan (sei es als Peptisator oder als Schutzkolloid) die Löslichkeit des Tantals.“ Auch das Alter der Niederschläge ist von Einfluß.

R. E. Lg.

Herschel, W. H., Das Mac Michael'sche Torsionsviskosimeter. (Journ. of Ind. Eng. Chem. 12, 282, 1920.)

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einer rotierenden Schale. Eine an einer Seite hängende Scheibe taucht in die Flüssigkeit ein und empfängt je nach der Zähigkeit derselben eine entsprechende Rotationsgeschwindigkeit.

F. Sekera.

Radel, E., Ueber die Einwirkung des Lichtes auf feuchtes Chlorgas. (Zeitschr. f. physik. Chem. 95, 378, 1920.)

Ultramikroskopische Beobachtungsmethode. Es konnte die Entstehung feiner Nebel nachgewiesen werden. — Die Schußkanäle der α -Strahlen ließen sich nicht nach dieser Methode nachweisen, da feuchtes Chlor ihnen gegenüber zu unempfindlich ist.

R. E. Lg.

Rusznayk, S., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Körperflüssigkeiten, I. (Biochem. Zeitschr. 110, 60, 1920.)

Die Enteiweißung durch Ultrafiltration bei der Bestimmung des Chlors in eiweißhaltigen Lösungen berechtigt zu den wenigsten Einwänden. Jedoch braucht man relativ große Mengen an Substanz. — Der Beweis für das Vorhandensein von kolloid gebundenem Chlor im Blut ist bisher noch nicht erbracht worden.

R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Reis, O. M., Einzelheiten über Bau und Entstehung von Enhydros, Kalzitachat und Achat, I. u. II. Teil. (Sonderabdr. aus Geognost. Jahreshefte 29, 30, 31, München 1920.)

„Einzelheiten“, aber auch fast nichts als solche über den Bau. Auf 210 Seiten fand Verf. keinen Raum, um seine Ansichten über die Entstehung und namentlich über die geplanten Angriffe gegen die Diffusionstheorie in lesbarer Form zusammenzufassen. [Ref. spricht diesen, von Vielen empfundenen Mangel selbst auf die Gefahr hin aus, daß ihm Parteiischkeit vorgeworfen werde. — Er hatte Reis selber um Veröffentlichung seiner Bedenken gebeten.]

„Durchsinterung“ soll an vielen Stellen an Stelle der Diffusionen treten können. Man kann nur vermuten, daß Verf. damit eine Art der Fortbewegung meint, welche mehr durch Kapillarkräfte als durch Diffusion bedingt ist. (Vgl. auch Reis, Mitt. d. Pollichia 70, 43, 1915 über die Durchsinterungsanzeichen am Felsklotz der Sphinx von Giseh.)

Besonders an dem Enhydros lasse sich feststellen, daß sie keine gallertige Vorstufe besessen hätten und daß hierbei ein Eindiffundieren mit rhythmischer Pigmentfällung keine Rolle spiele. [Auch eine Hypothese des Ref. erklärte beides bei den Enhydros als nicht angebracht. Centralbl. f. Min. 1912, 193.]

Der deskriptive Teil mit seinen 151 Abbildungen enthält sehr viel Wertvolles, was noch der Deutung harret.

R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Herzfeld, E., u. R. Klinger, Zur Chemie der Polysaccharide. (Biochem. Zeitschr. 107, 268, 1920.)

Ausdehnung der bekannten Hypothese auch auf die Polysaccharide: Die Jodreaktion ist nur eine Adsorption. Bei Braunrot sind die Teilchen kleiner als bei Blau. Durch bloße Adsorption von Lösungsvermittlern (z. B. CH_2O) wird die Stärke dextrinisiert, d. h. höher dispers gemacht. Eine chemische Aufspaltung findet also dabei nicht statt. Aber auch nicht durch die diastatischen Fermente. Dextrinisierte Stärke vermag durch Membrane zu treten. Für die Wanderung der Stärke in der Pflanze, für die Resorption der sogen. verdauten Stärke im Darm braucht man also keinen Abbau zu Zucker und Wiederaufbau anzunehmen. Glykogen ist Stärke der Dextrinstufe. [Ref. hält es für gut, wenn einmal ein Prinzip bis zu seinen letzten Konsequenzen durchgefochten wird. Dies geschieht hier mit diesem Versuch der Abweisung der rein chemischen Vorstellungen. Der Leser muß sich natürlich des Charakters einer einseitigen Hypothese bewußt bleiben.]

R. E. Lg.

Brinkmann, E., u. E. van Dam, Studien zur Biochemie der Phosphatide und Sterine, I., II., III. (Biochem. Zeitschr. 108, 35, 52, 1920.)

Die wichtigen Ergebnisse, welche hier nur kurz angedeutet werden können, rechtfertigen den einleitenden Satz: „Die Kolloidchemie der Phosphatide und Sterine muß ein fundamentales Problem der Kolloidforschung werden, und es scheint, daß diese mehr Einsicht zu geben verspricht als die rein chemische.“

I. An der Oberfläche der roten Blutkörperchen ist Lezithin adsorbiert. Dieses kann durch physiologisch äquilibrierte Salzlösung ausgewaschen werden. Damit steigt die Resistenz der Körperchen. Von isotonischer Rohrzuckerlösung wird das ebenfalls dort befindliche Cholesterin, nicht aber das Lezithin entfernt.

II. In Salzlösungen nehmen die Körperchen Kugelform an, wenn sie mit dem durch Reibung elektrisch geladenen Glas des Objektträgers in Berührung kommen. In Serum hat die Ladung keinen Einfluß, weil die Körperchen hier noch von der isolierenden Schicht umgeben sind. Die Substanz, die dieser adsorbierten Schicht ihre Eigenschaften gibt, ist das Cholesterin, daß von dem an der Blutkörperchenoberfläche adsorbierten Lezithin in kolloider Form erhalten wird.

Zu den Versuchen von Landsteiner (Wien. klin. Wochenschr. 1904, Nr. 3) wird bemerkt: „Die hämolytische Wirkung der Kieselsäure kann nur beträchtlichen Effekt haben, wenn durch Lezithin die Kieselsäure zu einem Lezithin-Organosol wird und in diesem Zustand mit den Körperchenkolloiden reagieren kann.“

III. Zwischen den Phosphatiden und Sterinen besteht im tierischen Organismus ein funktioneller Antagonismus. Das Verhältnis Lezithin:Cholesterin ist eine wichtige zelluläre Konstante, von welcher die Resistenz der Blutkörperchen, die elektrische Isolation der Zelle, die Permeabilität der Zelloberfläche und der Wassergehalt der Gewebe direkt abhängig sind.

R. E. Lg.

Freudenberger, E., u. P. György, Ueber Kalkbindung durch tierische Gewebe, I. (Biochem. Zeitschr. 110, 299, 1920.)

Pfaundler hatte 1904 beim Einlegen von Knorpel in CaCl_2 -Lösung eine Abnahme (bis 50 Proz.) im Ca-Gehalt der Lösung beobachtet, welcher eine entsprechende Cl-Abnahme nicht gegenüberstand. Er führte dies auf eine Adsorption der Ca-Ionen zurück. Die Nachprüfungen schlossen eine Deutung durch Adsorption aus. Bei saurer Reaktion trat geringe oder gar keine Bindung ein. Gegen die alkalische Seite nahm die Bindung stark zu. Es wird angenommen, daß der Ca-Bindung eine Alkaliverdrängung entspricht.

R. E. Lg.

König, A., Untersuchungen über den Einfluß von Temperaturen auf Fermente, besonders Lab und Pepsin. (Biochem. Zeitschr. 110, 266, 1920.)

Lab und Pepsin scheinen deshalb zwei verschiedene Fermente zu sein, weil sie in wässriger Verdünnung durch Temperatursteigerung nicht gleich beeinflusst werden.

R. E. Lg.

Weszecky, O., Untersuchungen über gruppenweise Hämagglutination beim Menschen. (Biochem. Zeitschr. 107, 159, 1920.)

Vier Gruppen von Menschen sind zu unterscheiden. Das Blutserum der einen Gruppe vermag die Blutkörperchen der anderen Gruppe zu agglutinieren. Das Vorhandensein der von Landsteiner 1900 gefundenen Isohämagglutinine wird also bestätigt. Krankheit, Habitus oder Nationalität veranlassen nicht diese wichtigen Unterschiede.

R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Doerr, R., *Zur Oligodynamie des Silbers. II.* (Biochem. Zeitschr. 107, 207, 1920.)

Zurückführung der bakteriziden Wirkung von metallischem Silber auf Silberverbindungen, welche der Oberfläche der Metallstücke auflagern, bei Berührung mit Wasser in Lösung gehen und in den beimpften Agar eindiffundieren. Um kolloide Silberlösungen kann es sich aber nicht handeln. Der keimfreie Kreis um das Metallstück herum ist umgeben mit einem Ring stärkeren Bakterienwachstums. Zuweilen sind es auch zwei voneinander getrennte Ringe. Diese Erscheinung wird mit der rhythmischen Fällung in Gallerten verglichen und auf eine stimulierende Wirkung der Silberverbindungen bei der dort vorhandenen äußerst geringen Konzentration geschlossen. [Es darf nicht übersehen werden, daß sich in jener Gegend auch eine Stelle befindet, der ärmer ist an Chlor- und anderen Ionen, welche dem sie fällenden Ag-Salz entgegen diffundieren. Ref.]

In Agar-Gallerte verteiltes defibriniertes Blut wird infolge Hämolyse in einiger Entfernung (in 24 Stunden 6—7 mm) um das Silberstück herum lackfarben. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., *Die Toxidermie durch einige kautschukfreie Pflaster.* (Dermatol. Wochenschr 68, 275, 1919.)

Als Ersatz für Leukoplast verwendet der Autor Ca-Gelatine, in der die wirksamsten Stoffe emulgiert sind. Reizwirkungen auf der Haut sind lokal verschieden. Selbst ein und dasselbe Pflaster wirkt nicht gleichmäßig. Die Zusammensetzung der Ca-Gelatine ist: 150 g Ca Cl₂, 700 g Wasser und 94 g Gelatine. F. Sekera.

Liesegang, R. E., *Ueber den Einfluß einiger Kolloide auf die Arzneimittelwirkung.* (Pharm. Ztg. 65, Nr. 13, 1920.)

Der aus dem Wirkungsgrad berechnete Gehalt eines Arzneimittels an wirksamer Substanz stimmt nicht immer mit dem analytisch gewonnenen überein. Die Ursache sind kolloide Begleitstoffe, denen man bisher adsorptive Zurückhaltung der wirksamen Substanz zuschrieb. Der Autor untersucht ein anorganisches Analogon. Aus einer gewöhnlichen NaCl-Lösung diffundiert das Cl-Ion rascher in eine Gallerte als aus einer gelatinehaltigen Lösung. Letztere verhält sich also wie eine verdünntere Lösung. Die Gelatine bewirkt aber nicht eine Adsorption des Cl-Ions, sondern erhöht die Viskosität der Lösung und hemmt damit die Diffusion. F. Sekera.

Lohmann, *Ueber die Entstehung der Zahnkaries.* (Arch. f. Zahnheilk. 20, 2, 17, 1920.)

Bestätigung, daß es sich nur um eine Säurewirkung handeln könne. Milchsäure komme jedoch nicht im Speichel vor. Statt dessen soll Muzin die Herauslösung der Kalksalze bewirken. Begünstigt werde diese Lösewirkung dadurch, daß das Muzin infolge seiner klebrigen Natur an den Zähnen anhaftet. [Speisereste haben noch viel höhere Viskosität! Ref.] Es wird zugegeben, daß das Muzin im alkalischen Speichel wirkungslos sein muß. Weshalb die zu seiner Isolierung notwendigen (ungenannten) Säuren nicht unmittelbar lösend auf den Kalk wirken, wird nicht angegeben. R. E. Lg.

Schuhbauer, F., *Zur physiologischen Wirkung der Kieselsäure.* (Biochem. Zeitschr. 103, 304, 1920.)

Bei Gaben per os muß das Natrium silicium puriss. durch eine physiologisch unwirksame Säure „neutralisiert“ werden. Sonst tritt Anätzung der Darmschleimhaut ein. [Wo bleibt bei den angewandten kleinen Mengen die Wirkung der HCl des Magens? Ref.] R. E. Lg.

Süpfle, K., *Ueber die oligodynamische Metallwirkung auf Bakterien.* (Münch. med. Wochenschr. 67, 1166, 1920.)

Auch hier eine Ablehnung der mystischen Fernwirkungshypothese von Saxl. Die ungeheuer geringen Metallmengen werden auf den Bakterien erst durch Adsorption konzentriert, dann folgt die eigentliche, nämlich die chemische Wirkung. R. E. Lg.

Verzár, F., u. R. Beck, *Die Aenderung der Aussalzbarekeit von Bakterien der Typhusgruppe durch verschiedene Verhältnisse.* (Biochem. Zeitschr. 107, 81, 1920.)

Ausgang die Agglutinations-Theorie von Mines, Pribram u. a., „daß die Bakterien als Emulsionskolloid das Agglutinin, ein hydrophiles Kolloid adsorbieren und dadurch in ein Suspensionskolloid verwandelt werden, welches bereits durch NaCl ausgefällt wird“. — Bekanntlich ändert sich zuweilen die Fällbarkeit. Züchtung in verschiedenen konzentrierter, agglutininhaltiger Bouillon führte jedoch nie zu stärkerer Agglutininbarkeit. Auch die Empfindlichkeit gegenüber NaCl oder (NH₄)₂SO₄ steigerte sich nicht. In Uebereinstimmung mit manchen früheren Autoren konnte nur eine Abnahme oder Agglutininbarkeit durch Züchtung in Immunserum erreicht werden. R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Bechhold, *Kolloide flüssige Kohle.* (Umschau 24, 224, 1920.)

R. G. Skerrett (Scient. Amer.) streckt Heizöl durch Zusatz von etwa der gleichen Menge von sehr feinem Kohlenstaub. Von einer noch geheim gehaltenen Substanz werden 1 Proz. zu dem Gemisch gesetzt, um die Kohle in Suspension zu erhalten. Bechhold glaubt, daß nicht mehr als 40 Proz. Kohle eingetragen werden kann, wenn die Mischung „flüssig“ bleiben soll. R. E. Lg.

Neumann-Spallart, K., *Künstlich erhaltene Zinnsäurekristalle.* (Oesterr. Chem.-Ztg. 23, 44, 1920.)

Nach dem Verblaseprozeß von Glockenbronze im Konverter zeigen sich in der erstarrten Schlacke häufig ganze Kristalldrüsen von violett gefärbten seidenglänzenden Nadeln, die der Autor als Sn O₂ identifiziert. Werden die Kristallnadeln in Königswasser gewaschen, so verlieren sie, ohne sich sonst zu verändern, die violette Farbe; letztere ist also nur eine oberflächliche und ist nach Untersuchungen des Referenten auf Spuren der Metalle zurückzuführen, in deren Schmelze die Kristalle entstanden sind. Die Verunreinigung der Kristalloberfläche (im Sinne der Weimarn'schen Adsorptionstheorie) kann nur bei schmelzflüssigem Lösungsmittel eine so weitgehende sein, denn bei einer Kristallisation aus wässriger Lösung wären die als Verunreinigung in Betracht kommenden Stoffe in viel zu geringer Konzentration vorhanden, um die Oberfläche so anzufärben, wie es an den künstlichen Zinnsäurekristallen zu beobachten ist. F. Sekera.

Bücherbesprechungen.

Probleme und Aufgaben der Nahrungsmittelchemie. Von E. Eichwald. (Dresden 1921. Theodor Steinkopff.)

Ein Abderhalden-Schüler, der außerdem Beziehungen zur Nahrungsmittelindustrie angenommen hat, schafft hier eine ausgezeichnete Synthese aus Physiologie und Nahrungsmittelchemie. Die Praktiker werden sehr viel Anregung darin finden. Aber auch die Kolloidchemiker werden sich noch viel mehr als bisher zur Beschäftigung mit Nahrungsmittelproblemen ermuntert fühlen. Ein Abschnitt, der von solchen handelt, die erst in ihren Anfängen stehen, sei wiedergegeben, weil er zugleich eine Vorstellung von der leicht faßlichen Form der Darstellung bringt.

„— Daß die Verdaulichkeit eines Nahrungsmittels von seiner kolloidchemischen Beschaffenheit abhängig ist, leuchtet ohne weiteres ein. Nicht nur die feinere Verteilung wird die Verdaulichkeit erhöhen, sondern von ebenso großer Bedeutung ist die Quellfähigkeit eines Nahrungsmittels, die in Zusammenhang steht mit der Angreifbarkeit durch die Verdauungsenzyme. Auch der Zusatz von Schutzkolloiden ist häufig von Wert, da auf diese Weise ein zur Verdauung geeigneter Zustand geschaffen wird. Man hat so vorgeschlagen, zu Milch oder zu anderen Nahrungsmitteln Gelatine als Schutzkolloid hinzuzufügen, bei der Milch, um eine Koagulation des Kaseins zu verhüten. Wenn nun auch in diesem Falle ein Zusatz von Gelatine von geringem oder gar keinem Werte sein dürfte, so ist doch aus der Küchenpraxis zur Genüge bekannt, wie wichtig in manchen Fällen der Zusatz eines derartigen Schutzkolloids wie der Gelatine zu bestimmten Nahrungsmitteln, Eis, Saucen usw., ist. Beim Speiseeis wird dadurch eine Bildung von Eiskristallen verhindert und so der angenehme Geschmack erzeugt, den man ähnlich wie beim Bier als vollmundig bezeichnen kann und der, ähnlich wie dort, kolloidchemisch zu erklären ist durch die gequollene Beschaffenheit und den Verteilungsgrad der Eiweißstoffe. Hierher dürften auch mancherlei Fragen gehören, die bisher überhaupt noch nicht experimentell in Angriff genommen wurden. Welche kolloidchemischen Eigenschaften sind es, die die Milch so hervorragend geeignet machen zur Bereitung aller möglichen Speisen, zumal von Backwerk der verschiedensten Art? Anscheinlich spielen hier Adsorptionen zwischen dem Mehl und den Eiweißstoffen der Milch eine erhebliche Rolle. Und auch die Verwendung von Eiereiweiß beim Backprozeß ist ohne Zweifel nicht mit dem erhöhten Nährwert erklärt, der dem Gebäck dadurch verliehen wird, sondern auch hier spielen ähnliche Erscheinungen mit, die bisher nur durch mehr oder weniger allgemeine Ausdrücke beschrieben werden, deren wissenschaftlich exakte Erforschung aber sowohl unter theoretischen wie praktischen Gesichtspunkten reizvoll genug ist.“

R. E. Lg.

Allgemeine Photochemie. Von J. Plotnikow. (Berlin und Leipzig 1920. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, W. de Gruyter & Co.). 730 Seiten. M. 140,—.

Trotz seiner großen Belesenheit scheint der Verf. einen großen Teil der kolloidchemischen Literatur nicht zu kennen. Wo er solche zitiert, verhält er sich entschieden ablehnend. Für ihn gilt nur die Subhaloidtheorie. (S. 339.) Die aus Silberhaloiden und

kolloidem Silber hergestellten Photohaloide seien den natürlichen keinesweges identisch. (S. 655.) Noch weniger als die Silberkeimtheorie kommt die 1899 von Hurter und Driffeld aufgestellte Zerstäubungstheorie in Betracht. (S. 636.) Von der Bedeutung des Dispersitätsgrades für die verschiedene Färbung des kolloiden Silbers wird nichts erwähnt, sondern nur gesagt: „Ueber den Molekularzustand aller dieser Modifikationen ist uns noch nichts sicheres bekannt.“ (S. 335.) Bei den kurzen Bemerkungen über das Ansteigen der Lichtempfindlichkeit mit der Verminderung des Dispersitätsgrades des Bromsilbers klingt es fast wie ein Bedauern, daß die Natur sich den „Gesetzen“ nicht immer fügt, wenn gesagt wird: „Eigentlich müßte das Umgekehrte der Fall sein, weil die kleineren Körper eine größere Oberfläche besitzen müssen, und demzufolge wird auch die Belichtungsoberfläche vergrößert.“ (S. 643.) Bei der Notiz über die Entwicklung primär fixierter Bilder (S. 662) hätte wenigstens gesagt werden müssen, daß der Entwickler ein „physikalischer“ sein müsse, also lösliches Silbersalz enthalten müsse.

Ist dies, was die Photographie betrifft, alles in der Sprache der klassischen Chemie gehalten, so versuchen sich die Anfangskapitel ganz in der Sprache der Elektronik auszudrücken. Noch muß dies als nicht abgeschlossener tastender Versuch betrachtet werden. Aber er sollte doch beachtet werden von manchen Photochemikern, welche sich vorläufig noch ganz ablehnend gegen die neuesten Anschauungen verhalten.

R. E. Lg.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, kolloidlöslichen Kieselsäure-Amylodextrin-Präparats. Nr. 323 596. 12. 3. 1919. Lecinwerk Dr. E. Laves, Hannover (29. 7. 1920). — Bekanntlich halten sich kolloide Kieselsäurelösungen nur wenig, es gelingt eine Stabilisierung solcher Lösungen auch nicht durch Zusatz von Eiweißstoffen oder abgebauten Eiweißverbindungen. Die Stabilisierung gelingt aber durch Amylodextrin, man kann sogar damit feste Kieselsäure gewinnen. Man stellt Kieselsäure in Amylodextrinlösungen aus Silikaten mittelst Säuren oder durch Verseifung von Kieselsäureestern oder von Siliziumhalogeniden her. Beispiel: 10 g Kieselsäuremethylester werden mit 1 Liter einer 0,5prozentigen Amylodextrinlösung unter Abdestillieren von 0,2 Liter Flüssigkeit verseift. Die erhaltene klare Lösung von 0,5 Proz. Kieselsäuregehalt wird filtriert und abgefüllt und die Ampullen sterilisiert. Die kolloide Lösung läßt sich ohne Gelatinieren zur Injektion mit physiologischer Kochsalzlösung gemischt benutzen.

Verdampfen oder Eindicken von Lösungen, Emulsionen und Suspensionen. D. R. P. Nr. 329 658. 2. 5. 1916. Georg A. Krause, München. (18. 10. 1920.) — Bekannt sind Verfahren zum Verdampfen von Lösungen usw. durch Zerstäuben der Flüssigkeit und Behandeln des Nebels mit gas- oder dampfförmigen Trocken- oder Reaktionsmitteln. Es zeigte sich, daß eine sehr große Zerstäubung durch Einleiten der Flüssigkeit in einen im Verdampfungsraum angeordneten, sich schnell drehenden Körper bewirkt werden kann. Die Vorrichtung hat ein mit zentraler Einlauföffnung

versehene, sehr schnell rotierendes Gefäß, welches am Umfang mit röhrenförmig ausgebildeten Armen, die kleine Oeffnungen tragen, ausgestattet ist. Infolge der durch die Fliehkraft entstehenden Druckerhöhung wird die Flüssigkeit mit großer Geschwindigkeit durch die feinen Oeffnungen geschleudert, so daß eine starke Zerstäubung und Vernebelung eintritt. Es kann auch von innen Luft zugeführt oder von außen Luft oder Gas abgesaugt werden, um die Wirkung zu unterstützen. Die zur Ausführung des Verfahrens zweckdienliche Vorrichtung wird beschrieben und durch Abbildungen erläutert.

Verfahren zur Herstellung von mit Wasser zu haltbaren Emulsionen mischbaren Präparaten. Nr. 335996. 3. 10. 1917. Th. Böhme A.G. Chem. Fabrik, Chemnitz. (21. 4. 1921.) — Man stellt in Wasser emulgierende Massen aus Rohmontanwachs durch Behandlung desselben mit konzentrierten Aetzalkalien unter verseifbaren Zusätzen her. Man kann aber auch schwer emulgierbare Wachsorten in technisch brauchbare Emulsionen überführen durch Verkothen unter Druck. Beispiel: 600 kg Rohmontanwachs, 20 bis 200 g Aetzlauge von 36° Bé und 2000 Liter Wasser werden im Druckkessel 6 bis 10 Stunden bei 5 bis 7 Atm. erhitzt, bis eine Probe in kaltem Wasser leicht emulgierbar ist. Man kann Schutzkolloide wie Seifen usw. beifügen, auch können wasserlösliche Stoffe, z. B. Mineralöl, Paraffin, Ceresin u. dgl. zwecks Herstellung wasserdichter Papiere den Emulsionen zugesetzt werden. Das Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß Rohmontanwachs mit verdünnten ätzenden Alkalilösungen in Mengen von 3 bis 8 Proz. unter Druck bis zur leichten Emulgierbarkeit verköcht wird.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 12o, 27. H. 66805. Franz Haßler, Hamburg-Volksdorf, Peterstr. 45. Verfahren zur **Herstellung von Lösungen oder Suspensionen organischer Stoffe**. 17. 6. 14. (10. 1. 21.)
- 81, 5. S. 49932. Dr. Paul Spieß, Bremen, am Bahnhof 25. Verfahren zur **Herstellung von wässrigen Emulsionen**. 5. 3. 19. (13. 1. 21.)
- 1a, 25. E. 25316. Ferdinand Peder Egeberg, Christiania; Vertr.: Dr. G. Winterfeld, Pat.-Anw., Berlin SW 61. Verfahren zur **Konzentration von Mineralien nach dem Schwimmverfahren**. 9. 6. 20. Amerika 3. 12. 18. (4. 4. 21.)
- 81, 5. M. 65784. Dr. Friedrich M. Mayrhofer, Berlin, Gneisenaustraße 69. Verfahren zur **Erzeugung von kolloidem Aluminiumhydroxyd liefernden Waschmitteln**. 27. 5. 19. (11. 4. 21.)
- 12n, 8. R. 47671. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz. Verfahren zur **Darstellung fester, kolloidal löslicher Halogensilber-Präparate**; Zus. z. Anm. R. 47374. 13. 5. 19. (28. 4. 21.)
- 1a, 25. E. 23358. Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin. Verfahren zur **Aufbereitung von Erzen nach dem Schwimmverfahren**. 29. 7. 18. (31. 1. 21.)
- 10c, 6. H. 78586. Gesellschaft für maschinelle Druckentwässerung m. b. H., Urdingen. Verfahren zum **Entwässern von Rohmoor durch Zerstörung seines Kolloidzustandes**. 4. 10. 19. (27. 2. 21.)

2. Erteilungen.

- 22g, 10. 335996. H. Th. Böhme A.G. Chem. Fabrik, Chemnitz. Verfahren zur **Herstellung von mit Wasser zu haltbaren Emulsionen mischbaren Präparaten**. 3. 10. 17. B. 84657. (14. 3. 21.)
- 12g, 1. 337429. Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur **Herstellung von Dispersoiden aus festen Kolloidmassen und von Gegenständen aller Art aus diesen**. 30. 8. 18. T. 22229. (18. 4. 21.)

Notizen.

Mr. Arthur St. Lammers in Dayton-Ohio hat der Schriftleitung zur Förderung der Kolloidchemie und der Kolloid-Zeitschrift Mark 5000 zur Verfügung gestellt. Der eigenen Befriedigung des Gebers über diese weitsichtige und freundliche Tat sei der Dank des Herausgebers für die Möglichkeit hinzugefügt, beim Umsatz von Geld in höhere Werte mithelfen zu können.

George D. Mc Laughlin wurde zum Direktor des neuen Forschungsinstitutes für Kolloidchemie am College of Engineering der Universität von Cincinnati ernannt. Das Institut ist von dem Tanners Council of the United States errichtet worden.

Die Akademie der Wissenschaften in Wien hat u. a. aus der Goldschmidt-Widmung dem Dr. Julius Donau, Graz, zur Fortsetzung seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloidchemie und Mikrochemie 3000 Kr. bewilligt.

Die Adresse von Prof. P. P. von Weimarn ist zur Zeit: Yokohama, Bluff 69, Japan. Die Schriftleitung bittet die Fachgenossen, Prof. v. W. Separata ihrer seit 1914 erschienenen Arbeiten freundlichst zur Verfügung stellen zu wollen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- W. Moeller: Die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd.
J. Lindeman und The Svedberg: Zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse bei Platin-Organosolen.
H. Bechhold u. S. M. Neuschloß: Ultrafiltrationsstudien an Lezithinöl.
H. Freundlich u. A. Nathansohn: Chemische Reaktionen in Solgemischen.
A. Steigmann: Beitrag zur Kenntnis photographisch-kolloid-chemischer Kristallisationsvorgänge.
A. Fodor: Studien über den Kolloidzustand der Proteine im Hefeauszug. II.
H. Arnold: Fortschritte der Kolloidchemie in der Keramik seit Kriegsende.
H. Haehn: Kolloidchemische Erscheinungen bei der Tyrosinase-Reaktion.
G. Weißenberger: Ueber die Strukturen in dispersen Systemen.
A. Gutbier, E. Sauer und H. Brintzinger: Die Bestimmung der schwefligen Säure im tierischen Leim.
— J. Huber und R. Haug: Studien über Schutzkolloide, X.
J. Voigt: Zur medizinischen Verwendung geschützter Metallhydrosole und der Deutung oder Erklärung ihrer Erscheinungen.
A. Stiegler: Zeitliche Aenderung kolloider Zinnsäure nach Peptisation mit Lauge.
E. Fonrobert: Der Kautschuk im Jahre 1920.
R. Haller: Das Verhalten von Baumwolle und Wolle zu substantiven Farbstoffen.
M. Adolf und Wo. Pauli, Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie, III.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- K. Knoevenagel und Mitarbeiter: Ueber die Natur der Quellvorgänge, I–V.
N. Igarischew: Ueber die Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Kolloiden.
E. Ungerer: Versuche zur Klärung der Bildung von Schichten in Tontrübungen usw.
M. Samec und A. Mayer: Studien über Pflanzenkolloide, IX.

Schluß des XXVIII. Bandes.

Titel und Inhaltsverzeichnis zum XXVIII. Band liegt diesem Hefte bei.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. XXVII und XXVIII (1920—1921)

O. = Original-Abhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung,

* = nur Titelangabe in den betreffenden Literatur-Uebersichten, mit Angabe der Stelle, wo erschienen.

Die erste fette Zahl zeigt den Band (27 oder 28) an, die zweite die Seitenzahl.

- Abderhalden, E., u. A. Fodor, Studien über die Adsorption von Aminosäuren, Polypeptiden und Eiweißkörpern durch Tierkohle. O. 27, 49
- *Abel, J., Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Weizenmehl in Gemischen mit Roggen- und Gerstenmehl. 28, 140
- Acél, D., Ueber die oligodynamische Wirkung der Metalle. 28, R. 181, *298
- Ackermann, A., Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes. O. 28, 270
- S. E., Versuche über die physikalischen Eigenschaften des Londontons. R. 28, 239
- Adler, A., Viskosimetrische Blutkörperchenvolumenbestimmung. R. 27, 201
- Adolf, M., u. E. Spiegel, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. Das Azidalbumin. *27, 329; R. 28, 41
- *Affonso, C., Ueber die oligodynamische Wirkung der Metalle. 28, 298
- Albert, C., Der Karbro-Druckprozeß. R. 28, 47
- Alexander, J., Colloid Chemistry. B. 27, 272
- Einige praktische Anwendungen der Kolloidchemie. R. 28, 183
- *— Ultramikroskopische Prüfung einiger Tone. 28, 300
- *— P., Die Regeneration des Kautschuks in technischer und wirtschaftlicher Beziehung. 28, 302
- Allen, A. W., Fällung von Aurozyanidlösungen durch Holzkohle. R. 27, 262
- *Allison, L. R. W., Vulkanfaser. 28, 302
- *Aloy, J., u. E. Rodier, Ueber die violetten Uranverbindungen. 27, 326
- *Ambard, L., Bindung der Amylase durch rohe und reine Stärke. 28, 297
- Anders, H. G., Untersuchung von Eierkognak und Eierlikör. R. 27, 93
- Anderson, J. S., Beweise für die Zsigmondy'sche Auffassung des Kieselsäuregels. R. 28, 219
- Andés, Herstellung von Glaserkitt. R. 27, 266
- *— L. E., Kunstgummi. 28, 139
- *— Leimgallerten. 28, 139
- *Andrew, H. J., Alpha-Naphthol und Xylidinmischung als Flotationsmittel. 28, 136
- *— Einige Bemerkungen zur Theorie der Okklusion von Gasen in Metallen. 28, 136
- Angerer, v., Zum Nachweis der Tuberkelbazillen im Sputum. R. 27, 139
- Ueber die Regeneration von Drigalskiagar. Kolloidchemische Studie. R. 27, 139
- *— C. v., Ueber die Mechanik kleinster Tröpfchen. 28, 292
- Anonym, Agaragar-Herstellung in Japan. R. 27, 42
- Die Entwicklung des Apparatewesens auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Großindustrie während des Weltkrieges. R. 28, 177
- Neue Arzneimittell und pharmazeutische Spezialitäten. II. Halbjahr 1918. R. 27, 93
- Entstehung und Vermeidung von Blasen in Gelatineschichten. R. 28, 185
- Carboraffin, als Ersatz für Spodium. R. 27, 137
- Verwendung von Diatomeenerde zur Zuckerreinigung. R. 27, 138
- Künstliche Eisblumen. R. 27, 333
- Herstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften der Einbadchrombrühen. R. 27, 42
- Entfärbungsmittel. R. 27, 138
- Entgummierung von Seidenabfall. R. 28, 309
- Neue Glyzerin-Ersatzmittel. R. 28, 188
- Harzemulsion. R. 27, 264
- Hausenblase. R. 27, 42
- Ibol. R. 27, 267
- Neues Verfahren zur Herstellung einer schwarzen Lackierung. R. 28, 187
- Verarbeitung von Leimleder zu Leim. R. 27, 42
- Zur Herstellung eines einfachen Metallreinigungsmittels. R. 27, 334
- Verwendung der Nitrozelluloselacke bei der Lederzurichtung. R. 27, 44
- Das Waschen von Papiergeweben in Großdampf-wäschereien. R. 27, 138
- Ueber die Reinheitsproben des Talkums. R. 27, 93
- Verbesserung der Schmierfähigkeit von Mineralölen. R. 27, 334
- Die Schwarzfarben in der Anstrichtechnik. R. 27, 266
- Schnell zerfallende Tabletten. R. 27, 335
- Das Tauchverfahren. R. 27, 44
- Vaselineinigung. R. 27, 93
- Flüssige Waschmittel. R. 27, 44
- Ueber Zahnpfutzmittel. R. 27, 93
- *Antonoff, G. N., Oberflächenspannung und chemische Wirkung. 27, 326
- Antropoff, A. v., Experimentelle Einführung in die Chemie. B. 27, 272
- *Arloing, F., u. Langeron, Wirkung kolloider Metallösungen auf die Eigenschaften des Komplexes. 28, 298
- *— u. G. Richard, Auftreten von metachromatischen Körnchen bei den Pseudodiphtheriebazillen. 27, 331

- *Armstrong, E. F., u. T. P. Hilditch, Studien über katalytische Reaktionen an festen Oberflächen. 27, 326
- *Arndt, K., Die Bedeutung der Kolloide für die Technik. 27, 329
- Arnold, E., u. L. Heinemann, Lederersatz. R. 28, 185
- *Aron, F., Ueber die Behandlung der puerperalen Sepsis mit Fulmargin. 28, 298
- *Arweiler, Nik., Ein Beitrag zur Kaseintherapie. 28, 298
- *Asada, H., Vitale Färbung und Azidose. 28, 299
- Aschan, O., Untersuchungen über die Papierleimung. R. 27, 43
- *Aschenheim, E., u. G. Stern, Ueber den Einfluß verschiedener Kohlehydrate auf die Milchgerinnung. 28, 132
- *Atterberg, G., Gips als Glaser kitt. 28, 136
- Atzler, E., u. E. Döhring, Physikalisch-chemische Beiträge zum Problem der Blutgerinnung. R. 28, 179
- Auer, A., Weiteres über qualitativ unzureichende Ernährung. R. 27, 93
- Auerbach, F., u. G. Rieß, Ueber Bildung kleiner Mengen salpetrigsaurer Salze, besonders im Pökelfleisch. R. 27, 201
- *— M., Ueber den Schmelzpunkt der Azetylsalzylsäure. 27, 326
- R., Koagulation und Dissolution von Bromsilbersolen durch Ammoniak. O. 28, 124
- Ueber Polychromie des kolloiden Schwefels. O. 27, 223
- *Ayres, E. E. jr., Abscheidung von Oelen aus Seifenwasseremulsionen. 28, 303
- *Bach, F. W., Untersuchungen über die Säureflockung von Proteusstämmen. 28, 134
- *— H., Die Bestimmung der Kolloide im Abwasser. 28, 303
- N., Das Flockungsvermögen einiger Elektrolyte. 27, R. 259, *329
- Bachmann, W., Ueber Membranfilter, Wirkung und Anwendung. R. 27, 138
- *Bacho, F. de, Bildung und Natur des grau schwarzen Antimontrisulfids. 27, 326
- Bärlocher, O., Pastenförmiges Waschmittel. R. 27, 45
- *Bailey, C. H., Hygroskopische Feuchtigkeit von Mehlen bei verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit. 28, 303
- Bain, Mc J. W., Seifenlösungen als Typ kolloider Elektrolyte. R. 27, 44
- *— M. E. Laing u. A. F. Titley, Kolloide Elektrolyte; Seifenlösungen als Typus. 27, 329
- *— u. C. S. Salmon, Kolloide Elektrolyte, Seifenlösungen und ihre Konstitution. 27, 329
- *— u. M. Taylor, Der Hydratationsgrad der Teilchen, welche die strukturelle Grundlage des Seifengels bilden usw. 27, 329
- *Baldracco, G., u. S. Camilla, Das Schüttel- und das Filterverfahren mit Hautpulver bei der Gerbmittel-Untersuchung. 28, 138
- *Bamberger, M., u. J. Nußbaum, Wasserstoffsuperoxyd als Lösungsmittel. 27, 329; R. 28, 187
- *Bancroft, W. D., Die Farben der Kolloide. 27, 329
- *— Die Farbe des Wassers. 27, 330
- *— Grundlinien der Kolloidchemie. 27, 329
- *— Hagel und Staub. 27, 332
- *— Holzkohle vor dem Kriege. 27, 326
- *Bancroft, W. D., Thermalfilter. 28, 296
- *— Vergiftung von Kontaktkatalysatoren. — Theorie der Kontaktkatalyse. — Bemerkungen über Kontaktkatalyse. 27, 326
- Bandoli, Gutklebende Pflaster. R. 27, 93
- *Barber, L. F., Flotationspraxis im Swanseagebiet. 28, 136
- Barr, Guy, u. L. Bircumshaw, Die Viskosität einiger Zelluloseazetatlösungen. O. 28, 223
- *Barratt, J. O. W., Die Wirkung von Thrombin auf Fibrinogen. 28, 132
- Werkelin, Die Struktur der Gele. O. 28, 217
- *Bary, P., Metallische Kolloide. Die innere Reibung kolloider Lösungen. 27, 330
- *— Der kolloide Schwefel. 28, 292
- *Basset, L. P., Verfahren zur Herstellung von Zement oder hydraulischem Kalk aus Gips oder Anhydrit. 28, 300
- *Bates, B. R., Betrachtungen über die Abscheidung von Kolloiden bei der Flotation. 28, 303
- *Battegay, M., u. Th. Voltz, Beziehung zwischen den inneren Metallkomplexsalzen und der Löslichkeit der Seide in ammoniakalischer Nickellösung. 28, 292
- *Baudisch, O., Neue Anschauungen über die Bedeutung der Neutralsalze als Katalysatoren bei chemischen Reaktionen. 27, 326
- *Baudouin, A., u. H. Bénard, Ein neuer Apparat [Mikrokolorimeter und Nephelometer]. 27, 331
- *Baumgärtel, Tr., Ueber „thermolabile“ Ausflockung nach Sachs und Georgi. 28, 134
- *— Wassermann'sche und Sachs-Georgi'sche Reaktion bei Syphilis. 28, 134
- *Baxter, G. P., u. J. E. Lansing, Der „Wasserdruck“ einiger hydratisierter Kristalle. 27, 326
- Bayliss, W. M., Azidose in Krankheitszuständen. 28, 134
- *— Die Natur der Fermentwirkung. 28, 132
- *— Die Neutralität des Blutes. 28, 132
- *— Die Wirkung von Akaziengummi auf den Kreislauf. 28, 134
- *— Die Eigenschaften kolloider Systeme. IV. 28, 292
- Bechhold, H., Ein Kapillarphänomen. O. 27, 229
- Eine Ultrafiltrationsstudie mit Diphtherietoxin und -toxon. R. 28, 43
- Untersuchungsmethoden des Instituts für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M. *27, 331; R. 28, 43
- Kolloide flüssige Kohle. 28, *297, R. 307
- *— Kolloidstudien über den Bau der roten Blutkörperchen und über Hämolyse. 28, 297
- L. Dede u. L. Reiner, Dreiphasige Emulsionen. O. 28, 6
- u. W. Kraus, Kolloidstudien über den Bau der roten Blutkörperchen usw. R. 28, 179
- *— — Sublimathärtung und Sublimathämolyse. 28, 297, 299
- u. L. Reiner, Die Stalagmone des Harns. R. 28, 181
- *— — Die Stalagmone. 28, 299
- Beckmann, P., u. A. Gutbier, Studien über Schutzkolloide. 9. Reihe: Ichthyocolla als Schutzkolloid. O. 28, 167
- *Bedford, C. W., u. W. Scott, Reaktionen der Beschleuniger während der Vulkanisation. 28, 138
- *Beedle, F. C., u. T. R. Bolam, Hydrolytische Alkalinitrate von reinen und Handelseifen. 28, 302
- Bein, W., Das chemische Element, seine Wandlung und sein Bau als Ergebnis wissenschaftlicher Forschung. B. 28, 191

- *Bellucci, I., Ueber ein Isomeres des roten Blutlaugensalzes. 27, 326
- *Bencke, A., Das Schmieren als ein Problem der Kolloidchemie. 28, 302
- Bender, W., Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Dräger-Aqua-Taschenapotheke zur Entkeimung von Trinkwasser. R. 27, 138
- *Benecke, A., Ueber den Kolloidcharakter des Tons in seiner praktischen Bedeutung. 28, 300
- *Beréngi, L., Prüfung der Polanyi'schen Theorie der Adsorption. *27, 327; R. 28, 41
- Berg, R., Beitrag zur Kenntnis der Entglasungserscheinungen und deren Verhütung. R. 27, 205; *28, 136
- Berge, H. vom, Zahncreme und Zahnpasten. R. 28, 189
- *Bergh, A., van den Hijmans u. P. Muller, Ueber das Serumlipochrom. 28, 132
- Bergholm, C., u. Y. Björnstaël, Elektrische Doppelbrechung in Kolloiden. *27, 330; R. 28, 40
- *Bericht der Kommission für Vorschläge über Verfahren zur Gerbmittel-Untersuchung. 28, 138
- *Bertele, F., Ueber Bestimmung der d-Glukose durch Fehling'sche Lösung. Kolloidchemische Untersuchungen über Gold und Silber. 28, 296
- *Bertrand, L., u. A. Lanquine, Ueber die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung, der mikroskopischen Struktur und den keramischen Eigenschaften der Tone. 28, 136
- Berzell, C., Verfahren zur Herstellung gestreckter Schmierseifen. R. 28, 188
- *Besredka, A., Das Unlöslichwerden des Serums. 28, 134
- Bethe, A., Ladung und Umladung organischer Farbstoffe. O. 27, 11
- Beutell, A., Wachstumserscheinungen des Kupfers, Silbers und Goldes. R. 28, 44
- *Bezssonof, N., Erscheinungen beim Wachstum von Mikroorganismen auf stark rohrzuckerhaltigen Nährböden usw. 28, 134
- Bhatnagar, S., Phasenumkehr in Emulsionen und Fällung in Suspensoiden durch Elektrolyte. O. 28, 206
- *— Studien über Emulsionen. I. 28, 292
- *Bichowsky, F. R. v., Bemerkungen über die mechanischen Vorgänge beim Verwittern von Glas. 28, 300
- *Biedermann, W., Fermentstudien. Fermentbildung durch Ionenwirkung. 28, 297
- *— Stärke, Stärkekörner und Stärkelösungen. 28, 292
- *Bigelow, S. L., u. C. S. Robinson, Einige Beobachtungen über osmotischen Druck bei Membranen aus chemisch trägem Material. 27, 327
- Biltz, W., u. W. Stollenwerk, Ueber Halogensilberammoniakate. R. 28, 177
- *Bingham, E. C., u. R. F. Jackson, Normalstoffe zum Kalibrieren von Viskosimetern. 27, 331
- Binz, A., Die neuere Entwicklung des Salvarsangebotes. R. 28, 181
- *— H. Bauer u. A. Hallstein, Zur Kenntnis des Silbersalvarsans. 28, 134
- *Bircher, M. Ed., Beziehung zwischen der Viskosität des Blutes und dessen Gehalt an Blutkörperchen und gelöstem Eiweiß. 28, 297
- Bircumshaw, L., u. Guy Barr, Die Viskosität einiger Zelluloseazetatlösungen. O. 28, 223
- *Bjerrum, N., u. A. Kirschner, Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan. — Studien über Chromirhodanide. 27, 327
- *Bleibtreu, M., u. E. Atzler, Beitrag zur Darstellung und Kenntnis des Thrombins. 28, 132
- Bleining, A. V., Die Beziehungen zwischen Brenntemperatur und Porosität eines im plastischen oder halbtrockenen Zustande verarbeiteten Tones. R. 27, 263
- Keramische Prozesse in Verbindung mit kolloidchemischen Erscheinungen. R. 28, 47
- *— Die Entwicklung der keramischen Industrien in den Vereinigten Staaten. 28, 136
- Bloch, B., Das Problem der Pigmentbildung in der Haut. R. 27, 139
- *Block, B., Geschichtliches über Kristallisation. 28, 141
- *— Die Kolloidmühle und ihre Verwendung für die chemische Großtechnik. 28, 296
- *Blount, B., Das Abbinden des Zementes und seine Bedeutung für technische Bauten. 28, 136
- Blücher, H., Plastische Massen. 28, R. 187, *302
- *Blum, L., Untersuchungen über die Bedeutung der Alkalisalze in der Pathogenese der Oedeme. 28, 299
- *— W., Die Einflüsse, welche die Struktur galvanischer Metallniederschläge bedingen. 28, 300
- Boas, F., Ueber die Abhängigkeit von Hefewachstum und Hefengärung von physikalisch-chemischen Erscheinungen. 28, R. 45, *145
- Bobie, E. H., Verwendung von Naphthylamin und Xylidin bei der Flotation. R. 28, 47
- *Bock, J. C., Studie über Entfärbungskohle. 28, 296
- *— Eine Untersuchung von Entfärbungskohle. 28, 303
- L., Ueber Bleichromate. — Studien über die Konstitution der Ultramarine. R. 27, 263; *28, 136
- Ueber Ultramarin. R. 27, 205
- Böhm, E., Verfahren und Vorrichtung zum Spalten von Oelen und Fetten. R. 28, 188
- Bönninger, M., Die Permeabilität der roten Blutkörper für den Traubenzucker. R. 28, 45
- Börjeson, G., Vergoldung von Amikronen einiger Kolloide. O. 27, 18
- Böttner, A., Zur Kollargoltherapie des chronischen Gelenkrheumatismus usw. 28, R. 46, *134
- *Bogue, R. H., Eigenschaften und Konstitution von Leim und Gelatine. 28, 292
- *— Hydrolyse von Natriumsilikaten. 28, 292
- *Bohart, G. S., u. E. Q. Adams, Einige Aufklärungen über das Verhalten von Holzkohle gegenüber Chlor. 27, 327
- *Bohlin, H., Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver. 27, 326
- Bois, H. W. du, Flotation von Bornit. R. 28, 183
- Bonardi, J. P., Molybdit, Vorkommen, Entdeckung, Bestimmung. R. 28, 183
- Wulfenit, Konzentrierung und Sonderung von Baryt. R. 28, 183
- Bonnsmann, M. R., Vergleichende-Untersuchungen über Kolloidreaktionen im Liquor cerebrospinalis. R. 28, 181
- *Bonwitt, G., Verwendung und Verarbeitung von Azetylzellulosen. 28, 302
- Borelius, G., Ueber Thermokräfte in einem chemisch homogenen Leitkreise. R. 28, 93
- Boresch, K., Ueber den Eintritt und die emulgierende Wirkung verschiedener Stoffe in Blattzellen von Fontinalis antipyretica. R. 27, 201
- *Borgmann, J., Die Chromgerbung, 2. Aufl., von O. Krahnert. 28, 138
- *Born, M., Die Brücke zwischen Chemie und Physik. 27, 329
- Ueber die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen. R. 28, 176

- Bornträger, Bereitung von gereinigtem arabischen Gummi. R. 28, 186
- *Boswell, M. C., u. J. V. Dickson, Die Adsorption von arseniger Säure durch Eisenhydroxyd. 27, 330
- *Bourion, F., u. A. Sénéchal, Ueber die Entstehung und die magnetischen Eigenschaften von Chromhydrat in alkal. Lösung. 27, 327
- *Bowen, N. L., Entglasung von Glas. 28, 136
- *Boys, C. V., Theorie und Praxis des Schmierens. 28, 139
- Bradford, S. C., Adsorptionsschichtung in Gelen. R. 27, 259; 28, *292
- *— Ueber die molekulare Lösungstheorie. 27, 327
- Ueber die Theorie der Gele. Die Kristallisation der Gelatine. 27, *330; R. 28, 41
- Die reversible Sol-Gel-Transformation. O. 28, 214
- *Bradley, A. B., Pflanzliche Kohlen zum Entfärben usw. 28, 141
- *— u. H. Felsher, Untersuchungen über Autolyse. Einwirkung gewisser Kolloide. 28, 297
- *Brauer, K., Chemische Analyse mit Membranfiltern. 28, 296
- Bräuhäuser, M., Das Basalttuffmeer am Rauberbrunnen. R. 27, 260
- *Branhofer, K., u. J. Zellner, Chemische Untersuchungen über Pflanzengallen. 28, 132
- Braun, H., Die örtliche Betäubung, ihre wissenschaftlichen Grundlagen und praktische Anwendung. B. 27, 96
- *Breest, Fr., Ueber die Resorption der Kieselsäure. 28, 297
- *Brenner, C., Beitrag zur Theorie der Farblacke. 27, 327; 28, 301
- *— Physikalisch-chemische Studien am Liquor Aluminii acetici. 28, 140
- *Briggs, T. R., Untersuchungen über Emulsionen. III. 28, 292
- *— H. S. Bennett u. H. L. Pierson, Elektrische Endosmose. 27, 327
- *— F. R. Du Cassé u. L. H. Clark, Pharmazeutische Emulsionen. 28, 292
- u. M. C. Hieber, Bemerkung über die Verflüssigung der Gelatine durch Salze. *27, 330; R. 28, 41
- *Brillouin, M., Anisotrope Verbindungen — indrale Schmiermittel. 28, 302
- *Brinkman, R., u. E. van Dam, Eine Methode zur Bestimmung der Ionenkonzentration in Ultrafiltraten usw. 27, 330
- — Bemerkungen zur Arbeit „Die Permeabilität der roten Blutkörperchen für den Traubenzucker“ von M. Bönninger. 28, R. 179, *297
- — Ueber die physiologische Verteilung des Zuckers auf Plasma und Körperchen. R. 28, 45
- — Studien zur Biochemie der Phosphatide und Sterine. 28, *297, R. 306
- *Bronckart, F., Die Flotation von Mineralien. 28, 136
- *Bronsted, J. N., Ueber die Löslichkeit von Salzen in Salzlösungen. — Untersuchungen über Löslichkeit. 27, 327
- Brooks, S. C., Die Kinetik der Inaktivierung des Konglomerats durch Licht. R. 28, 179
- *Brown, G. H., u. W. L. Howat, Die Schlammung der Tone und Kaoline usw. 28, 300
- *— H. T. Grundlagen der Diffusion. 27, 327
- *Bruckhaus, W., Sulfitablauge als Ersatz für Gerbstoffextrakte. 28, 138
- *Bruère, P., Hydrolyse mit metallischen oder metalloidischen Mizellen. 28, 292
- *Bruni, G., Ueber die Möglichkeit der Herstellung von synthetischem Kautschuk aus Petroleum. 28, 138
- Bs., Imprägnieren von Taft und verwandten Geweben. R. 27, 334
- *Buchner, G., Die Metallfärbungen und die elektrolitischen Metallniederschläge in ihren Beziehungen zu kolloidchemischen Vorgängen. 28, 136
- Ueberflüssigkeit des Saponinzusatzes bei Tonwaschmitteln. R. 27, 45
- Bückel, H., Herstellung von Salben. R. 27, 266
- Bürstenbinder, R., Die Wirkungsart der die Gerinnung von Holzöl verzögernden oder verhindernden Zusätze. R. 27, 45
- *Burchartz, H., Die Eigenschaften von Portlandzementen, Eisenportlandzementen usw. 28, 136
- Burton, E. F., Neue Methode zur Messung kolloider Teilchen. R. 27, 201
- Busch, M., Ueber katalytische Hydrogenisation. R. 28, 178
- Butterman, S., Der Einfluß der Herstellungsmethode auf die Verwendbarkeit des Kaseins bei der Klebmittelherstellung. 28, R. 48, *139
- *— Neuere Verfahren zur Gewinnung von Klebstoff usw. aus Sulfitablauge. 28, 139
- *Calvin, G., Ein nicht fühlbarer Toilettepuder. 28, 303
- Campbell, C. H., Gelee. 28, *140, R. 189
- *— Ed. D., Untersuchungen über die Konstitution des Stahls. 28, 136
- *Carleton, P. W., Verbindungen gegen Gilastrübung zum Gebrauch bei Gasmasken. 28, 296
- Caro, N., Entstehung des Kalkstickstoffs. R. 27, 268
- Caron, v., Backfähigkeit und Protein. 28, 140
- *Carr, O., Bericht über Gerbstoffe. 28, 138
- *Carson, C. M., Die Zersetzung von Stannochlorid durch Wasser und durch Kaliumhydroxydlösungen. 27, 327
- Casaburi, V., Die Eisengerbung. R. 27, 264
- *— Gerbung von Häuten mit Eisensalzen. 28, 301
- *Chace, A., u. V. C. Myers, Azidose bei Nephritis. 28, 299
- *Chandhari, T., Untersuchungen über die flüssigen Kristalle. 27, 327
- *Chaney, N. K., Die Aktivierung von Kohle. 27, 327
- Channon, F. W., Klebmittel. R. 27, 264
- Chargois, A., Eine Warnung vor der Verwendung von Formaldehyd bei der Entwicklung in den Tropen. R. 27, 333
- Chatterji, N. G., u. N. R. Dhar, Einige Beobachtungen über Peptisation und Präzipitation. O. 28, 235
- *Chêneveau, Ch., u. R. Audubert, Ueber die Adsorption trüber Medien und über einige optische Eigenschaften trüber Medien. 27, 330
- *— u. R. Audubert, Ueber ein Nephelometer. 27, 331
- Chodat, R., Dialyse der Pflanzen. R. 28, 189
- Chorower, Ch., Verschiedenes Verhalten der Kaseinarten in bezug auf Viskositätsbildung. Kuhkasein. Ziegenkasein. 28, *140, R. 189
- *— Verschiedenes Verhalten der Kaseinarten in bezug auf Viskositätsbildung. 28, 303
- *C. K., Etwas über Titanweiß. 28, 300

- *Claassen, H., Mikroskopische Untersuchungen über Scheidung und Saturation. 28, 140, 142
- *Clafflin, A. A., Die Schwellwirkung von Lösungen. 28, 138
- *Clarc, R. L., u. D. F. Albery, Die Wirkungen von Schwankungen in der Korngröße des feuerfesten Bestandteiles der Terrakottamasse. 28, 300
- *Clark, A. B., Beizwirkung von Metall-Ferro- und Ferrizyanverbindungen. 28, 138
- A. W., u. L. Du Bois, Gallertwert von Gelatine und Leim. R. 27, 42
- Clavel, L., Die Regenerierung von alten Films. R. 27, 333
- Clayton, W., Kolloidchemische Probleme in der Margarineindustrie. O. 28, 202
- Die Koagulation anorganischer Suspensoide durch Emulsoide. O. 28, 233
- *— Die moderne Auffassung über Emulsionen. 28, 292
- Clemen, Lackhärteprüfer. R. 27, 45
- *Cobenzl, A., Von Holz und Lehm. 28, 137
- *— Herstellung und Chemie des Satinweiß. 28, 137
- Coehn, A., u. J. Franken, Ueber die Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten. R. 28, 40
- *Coghill, W. H., u. C. O. Anderson, Ueber die Molekularphysik der Mineral-Flotation. 28, 136
- Cohen, E., u. H. R. Bruins, Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie usw. R. 28, 40
- u. L. Th. Moesveld, Kristallisationsverzögerung in übersättigten Lösungen. *27, 327; R. 28, 40
- Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie und Monotropie. R. 28, 40
- u. W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme. B. 27, 206
- *Cohn, E. J., Die Beziehung zwischen dem isoelektrischen Punkte eines Globulins und seiner Löslichkeit in Salzlösungen. 27, 330
- *— S., Leitsätze einer Säftelehre. 28, 134
- *Colin, H., u. A. Chaudun, Diastatische Inversion der Saccharose usw. 28, 132
- *Compton, A. H., Die nichtmolekulare Struktur der festen Stoffe. 27, 326
- *Conant, J. B., u. A. A. Cook, Neuer Typus einer Additionsreaktion. 27, 327
- *Conradson, P. H., Emulsionierung von mineralischen Leuchtölen. 28, 139
- Cook, A. A., u. A. G. Woodman, Entdeckung von vegetabilischen Gummis in Nahrungsmitteln. R. 27, 267
- Cope, W. C., Eine vorgeschlagene Form für ein Viskosimeter. R. 27, 201
- Courtauld, H. W. Glover u. L. P. Wilson, Verfahren zur Darstellung von Zellulosexanthogenat. R. 28, 187
- Cramer, E., Welche Ansprüche stellen die keramischen Fabriken an Formgips? R. 27, 263
- *Cross u. Bevan, Chloroform- und azetonlösliche Zelluloseazetate. 28, 139
- *Cruess, W. V., u. J. B. Mc Nair, Geleesuntersuchungen. 28, 140
- *Cruickshank, J., Wert und Mechanismus der Goldsolreaktion. 28, 299
- Csonka, F. A., Untersuchung über die nephelometrischen Werte von Cholesterin und den höheren Fettsäuren. R. 28, 43
- *Cude, H. E., u. G. A. Hullett, Einige Eigenschaften von Holzkohlen. 27, 327
- Cushny, A. R., Das kolloidfreie Filtrat des Serums. 28, *133, R. 179
- Czapek, F., Zum Nachweis von Lipoiden in Pflanzenzellen. R. 28, 309
- *Czochralski, J., Grundprinzipien der technologischen Kornverfeinerung. 28, 136
- Dahle, H. H., Die Verwendung kolloider Präparate in der Medizin. R. 23, 181
- Dahse, W., Salbengrundlagen. R. 27, 266
- *Daniello, F., B. H. Kepner u. P. P. Murdick, Hydratationswärme und spezifische Wärme von Weizenmehl. 28, 303
- Daniels, J., u. C. R. Covey, Die Flotation von Antimonerzen. R. 28, 307
- Dauzère, C., Ueber die Bildung von Basaltsäulen. R. 27, 203
- *Dawidowsky, F., Die Leim- und Gelatinefabrikation. 28, 302
- Dean, E. W., u. D. D. Stark, Eine bequeme Methode zur Bestimmung von Wasser in Petroleum usw. R. 28, 188
- *— R. S., Eine Elektronentheorie der Passivität. 27, 326
- *Debye, P., Konzentrationselement und Brown'sche Bewegung. — Die van der Waals'schen Kohäsionskräfte. 27, 326
- De Chardonnet, Vermehrung der Elastizität von Kollodiumhäuten. R. 28, 187
- Decker, R., Zur Therapie der Magenblutungen. R. 28, 181
- Dede, L., H. Bechhold u. L. Reiner, Dreiphasige Emulsionen. O. 28, 6
- *Deeley, R. M., Oeligkeit und Schmierbarkeit. 28, 139
- *Denecke, G., Ein Beitrag zur Narkosefrage. 28, 134
- *Deny, E., u. E. H. Lewis, Der Einfluß des Zusatzes geeigneter Schlacke auf die Eigenschaften des Abbindens von Portlandzement. 28, 137
- *Derieux, I. B., Photoelektrische Effekte bei kleinen Quecksilbertropfen. 27, 326
- *Desch, C. H., Einfluß der Oberflächenspannung auf die kristallinische Form. 28, 136
- *— Der Mechanismus des Vorgangs des Abbindens im Gips und Zement. 28, 137
- Deschiens, M., Wiedernutzbarmachung alter Films usw. R. 28, 185
- *— Bestimmung der Viskosität der Lösungen von Zelluloseäthern in flüchtigen Lösungsmitteln usw. 28, 292
- *— Zelluloseazetat und seine industriellen Anwendungen. 28, 302
- *Desmarests, M., Kolloider Brennstoff. 28, 140
- De Toni, G. M., Ueber kolloides Kalziumphosphat. O. 28, 145
- Deussen, E., Die Gram'sche Bakterienfärbung usw. 28, *134, R. 191
- *Dezeine, F., Wirkung der Wärme auf die kolloiden Lösungen. 28, 292
- *Dhar, N. R., Katalyse. Der Temperaturkoeffizient physiologischer Prozesse. 28, 297
- u. N. G. Chatterji, Einige Beobachtungen über Peptisation und Präzipitation. O. 28, 235
- *Dibdin, W. J., Alter und neuer Mörtel. 28, 137
- Dimpker, A. M., Die Einfurchung von Herpobdella atomaria Carena. R. 28, 191
- Ditmar, R., Die Herstellung kosmetischer Artikel, Gelees. R. 27, 93

- Doerr, R., Kolloidchemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Flockungsreaktionen der Antikörper. O. 27, 277
- Zur Oligodynamie des Silbers. 28, R. 46, 307, *134, *299
- *Dold, H., Anaphylatoxin usw. 28, 134
- *Dominicis, A. de, Ueber die biologische Bedeutung der Gerbstoffe. 28, 138
- Donnan, F. G., Emulsionen und Emulgierung. O. 28, 202
- *— u. W. Ed. Garner, Die Agglomeration körniger Massen. 27, 327
- *— Gleichgewichte durch eine Kupferferrocyanid und eine Amylalkoholmembran. 27, 327
- Donisthorpe, F. W., Photographische Farbstoffdruckbilder. R. 28, 185
- *Dox, A. W., u. G. W. Roark jr., Die Bestimmung der Temperatur, bei welcher Stärke gallertartig wird usw. 28, 292
- *Doyon, M., Einfluß des Aethers oder des Alkohols auf die Gerinnung der Milch. 28, 133
- *Dozzi, L., Klinische Untersuchungen über kolloides Eisenhydroxyd. 28, 299
- *Drzewina, A., u. G. Bohn, Wirkung des kolloiden Silbers auf die Fortpflanzungsorgane beim Seeigel. 28, 297
- *Dubois, R., Zur Mitteilung von Felix Regnaud über eine neue Auffassung der Phänomene des Lebens. 28, 133
- *Dubosc, A., Studie über die Kolloide. 27, 329
- *— Die natürlichen und die künstlichen Kautschuks. 28, 138
- *— Anwendung der Amido- und Aminoverbindungen des Furfurols bei der Vulkanisation. 28, 302
- *— Theorie der Beschleunigung bei der Vulkanisation. 28, 302
- *Duciaux, J., u. E. Wollman, Untersuchungen über die Zellulose und ihre Ester. 27, 330
- *Duhamel, B. G., Eine biologische Wirkung des kolloiden Schwefels. R. 27, 204
- *— u. R. Thieulin, Aenderungen des Agglutiniters des Serums nach Kolloidinjektion. 28, 134
- *— — Aenderungen des Glykogengehaltes der Leber durch kolloide Stoffe. 28, 133
- Dummer, E., Diffusion organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln. 27, R. 198, *327
- Durst, G., Ueber das Verhalten der Baumwolle gegen essigsaure Tonerde. R. 27, 43
- *Eaton, B. J., u. F. W. F. Day, Experimente über das Altern von vulkanisiertem Para-Plantagenkautschuk. 28, 138
- *Eckeflin, Ueber die volumetrische Bestimmung der suspendierten Stoffe im Abwasser. 28, 141
- *Eder, J. M., Photoxylin, ein neues Kolloidfabrikat usw. 28, 302
- Edge, A. B., Kieselsinster aus Lustleigh (Devon). *27, 332; R. 28, 44
- *Edwards, F., Ueber die Theorie der Oberflächenspannung. 27, 327
- W. F., Seifen und Öle zum Befeuchten von Seidengewebe. R. 28, 188
- *Eerland, L., u. W. S. van Leeuwen, Adsorption von Giften an Bestandteile des Tierkörpers. 28, 299
- *Ege, R., Ueber Bestimmungen des Blutkörperchen-volumens. 28, 297
- *— Die Verteilung der Glukose zwischen Plasma und roten Blutkörperchen. 28, 297
- *Egnér, H., Ueber Viskosität und Ausflockung in größeren Suspensionen. 27, 330
- *Eichwald, E., Kolloidchemische Betrachtungen zur Reduktaseprobe der Milch. *28, 140
- *— Einige Probleme der Margarincindustrie. 28, 140
- Probleme und Aufgaben der Nahrungsmittelchemie. B. 28, 310
- Einstein, A., Bemerkung zu der Abhandlung von W. R. Heß „Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme“. O. 27, 137
- *Eisenstein, A., Temperaturbeständige Öle und Fette usw. 28, 140
- *— Ein neuer flüssiger Brennstoff. 28, 140
- *Eitel, W., Ueber Entmischungs-Dispersoide in anisotropen Medien. 28, 293
- *— Ueber spaltultramikroskopische Vorrichtungen zur Untersuchung kristallisierter Medien. 28, 296
- *Eller, W., u. K. Koch, Synthetische Darstellung von Huminsäuren. 28, 293
- *Ellinger, A., Die Bedeutung des Quellungsdruckes der Serum-Eiweißkörper für den Flüssigkeitsaustausch zwischen Blut und Gewebe und für die Harnabsonderung. 28, 297
- *Ellis, O. W., Die Theorie der amorphen Phase und ihre Anwendungen. 28, 136
- Emmons, W. H., Die Anreicherung von Erzlagernstätten. R. 28, 95
- Emslander, R., Eine oligodynamische Metallwirkung in der Natur. O. 27, 254
- *Endell, K., Ueber kieselsäurereiche und eisenoxyd-reiche Zemente. 28, 137
- Ueber den Zerfall von Hochofenstüchschlacken. R. 27, 205
- *Ephraim, F., u. F. Moser, Ueber die Natur der Nebenvalenzen. Salze mit hohem Ammoniakgehalt. 26, 327
- *Epstein, S. W., u. B. L. Gonyo, Studien über die Extraktion von Vulkanisaten durch verschiedene Lösungsmittel. 28, 138
- *Ercolini, G., Monomolekulare Schichten und Oberflächenspannung. 27, 326
- Erlenmeyer, E., u. G. Hilgendorff, Optisch aktive Zimmtsäuren und die nebenher entstehenden Cinnamate der Weinsäure. R. 28, 43
- Eschbaum, F., Ueber das Guttameter und seine Anwendung zur Untersuchung von Arzneimitteln und Giften. R. 27, 201
- Esselen jr., G. J., Einige Ausblicke auf die Chemie der Zellulose - Azetats vom kolloidchemischen Standpunkt. R. 28, 187
- *— Einige Ansichten über die Chemie der Azetylzellulose von kolloidem Standpunkte. 28, 293
- *Euler, H. v., u. E. Borgenstam, Zur Kenntnis der Katalysewirkung der Erythrozyten. 28, 133
- *— u. N. Florell, Ueber das Verhalten einiger Farbstoffe. 28, 133
- *— A. Hedelius u. O. Svanberg, Diffusionsversuche an hochaktiven Saccharasepräparaten. 28, 297
- *— u. O. Svanberg, Ueber Giftwirkungen bei Enzymreaktionen. 28, 133
- Euston, E., Porzellanartiges Bleiweiß. R. 28, 184
- *Ewald, A., Beiträge zur Kenntnis des Kollagens. 28, 293
- Eye, R., Die Verteilung der Glukose zwischen Plasma und roten Blutkörperchen. R. 28, 179

- *Faber, H. B., Gewerbliches Filtrieren. 28, 142
 Fabris, Wachsuntersuchung. R. 27, 45
 *Färber, Ed., Die Zwischenstufen bei chemischen Umwandlungen. 27, 329
 *Fahrión, W., Zur Theorie der Lederbildung. 28, 138
 *Fajans, K., u. K. v. Beckerath, Oberflächenkräfte bei heteropolaren Kristallgittern. 28, 293
 *Farbenglasschmelze, Die. 28, 300
 *Fauré Fremiet, E., Wirkung verschiedener chemischer Verbindungen auf die Lungenepithelzellen. 28, 297
 Faust, O., Viskositätsmessungen. R. 27, 201
 Feigl, F., Studien über die Anfärbbarkeit anorganischer Körper. R. 27, 41
 Feild, A. L., Die Viskosität der Hochofenschlacken. R. 27, 263
 *— Atomstruktur der Metalle in fester Lösung. 28, 300
 *Feldt, A., Zur Pharmakologie und Klinik des Krysogans. 28, 299
 *Felsing, W. A., u. S. B. Arenson, Die Fällung von Schwefel aus rohem Senfgas mittelst Ammoniak. 28, 296
 Fenn, W. O., Wirkungen von Elektrolyten auf Gelatine und deren biologische Bedeutung. Die Fällungen von Gelatine durch Salzmischungen. R. 28, 41
 Fernau, A., Ueber Wirkungen der Radiumstrahlung auf Rohrzucker und Agar. 27, R. 259, *330
 *Ferrari, F., Ueber die Theorie des Bindens und Härtens von Portlandzement. 28, 300
 *Fielding, W., Kritische Erscheinungen. 27, 327
 *Filehne, W., Das Blau der durch die menschliche Haut schimmernden Venen und das Blau des Himmels. 27, 326
 *Firth, J. B., Oberflächenspannung der Gemische von Wasser und Alkohol. 27, 327
 Fischer, E. J., Technische Asphalte und Pechpräparate. R. 27, 266
 *— E., Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe (1908—1919). 28, 138
 — H., Technologie des Scheidens, Mischens und Zerkleinerns. 28, B. 143, *142
 — u. O. Hooker, Fats and Fatty Degeneration. B. 27, 47
 — K. A., Herstellung hochprozentiger Lösungen von Lezithin in Ölen und Fetten. R. 27, 92
 — M. H., u. M. O. Hooker, Kolloidchemische Studien an Seifen. R. 27, 334; 28, 188
 *— — Kolloidchemische Studien an Seifen. III. u. IV. 28, 293
 *— R., Mikroskopische Bleibäume. 27, 332
 Fishenden, R. B., Ueber Rasterheliogravüre. R. 28, 185
 Fiske, C. H., Die Verhinderung des Schäumens. R. 27, 45
 Fitting, H., Untersuchungen über die Aufnahme und über anomale osmotische Koeffizienten von Glyzerin und Harnstoff. R. 27, 201
 Fleck, C., Anfertigung billiger Duplikate von seltenen Kupferstichen. R. 27, 206
 — Der Lichenin-Druck. R. 27, 206
 Fleißner, H., Die Bildung fossiler Kohlen im Zusammenhang mit Verwitterungsvorgängen. R. 27, 203
 *Fleming, N., u. A. Ch. Thaysen, Ueber die Zerstörung der Baumwolle bei feuchter Lagerung. 28, 139
 Flörke, W., Ueber die künstliche Verwitterung von Silikatgesteinen unter dem Einfluß von schwefliger Säure. R. 27, 203
 *Flury, F., Ueber die Bedeutung der Ameisensäure als natürliches Gift. 28, 134
 *— Ueber die chemische Natur des Bienengiftes. 28, 134
 Fodor, A., Studien über den Kolloidzustand der Proteine im Hefeauszug. O. 27, 58
 — Kolloidchemische Grundlagen der Fermentkinetik. O. 27, 243
 *— Studien über Fermentwirkung. VIII. 28, 293
 — u. E. Abderhalden, Studien über die Adsorption von Aminosäuren, Polypeptiden und Eiweißkörpern durch Tierkohle. O. 27, 49
 Fonio, A., Das Coagulovimeter. R. 27, 201
 Fonrobert, E., Der Kautschuk im Jahre 1919. Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1919. O. 27, 316
 *Fornet, A., Die Beurteilung des Brotes auf Grund der während des Krieges gemachten Erfahrungen. 28, 140
 — Einfluß richtiger und falscher Gärung auf die Beschaffenheit unserer Kriegsbrote. R. 27, 267
 — Ueber den Einfluß und die Wirkung verschieden großer Mengen Hefe bei Weizenbäckchen. R. 27, 267; 28, *140
 *Fort, M., Kolloidchemie und die Absorption von Säuren durch Wolle. 28, 137
 *— Die Theorie des sauren Färbekades. 28, 137
 Frank, F., Technisches und wirtschaftliches zum Schmiermittelgebiet. R. 27, 334
 *— S. B., u. J. R. Withrow, Elektroendosmose und die Herstellung fester Alkali-Amalgame. 27, 327
 *Fränkel, Ed., u. E. Schwarz, Ueber wasserlösliche Vitamine und gärungsbeschleunigende Verbindungen. 28, 299
 *Franz, H., Versuche mit Warm- und Kaltleim. 28, 139
 Frei, W., Von welchen Faktoren hängt die Wirkung unserer Desinfektionsmittel ab? R. 28, 189
 *— Zur physikalischen Chemie der filtrierbaren Krankheitsreger. 28, 299
 *Freudenberg, E., Ueber den Einfluß der Molke auf das Darmepithel. 28, 299
 — u. P. György, Ueber Kalkbindung durch tierische Gewebe. R. 28, 306
 *Freudenberg, K., Ueber Gerbstoffe. Peters: Hamameli-Tannin. 28, 138
 *— Ueber Depside und Gerbstoffe. 28, 301
 *— Ueber Gerbstoffe. Phloroglucingerbstoffe und Katechine. 28, 301
 Freund, H., Unsere Ersatzstopfen in der Kriegszeit. II. R. 27, 43
 *— Ueber die Entstehung von Giften im Blute. 28, 299
 *Freundlich, H., Kapillarchemie. 27, 329
 *— Kapillarchemische Schlammverfahren. 28, 136
 — Ueber den Potentialsprung, der bei der Elektroosmose und verwandten Erscheinungen wirksam ist. O. 28, 240
 *— Otto Bütschli als Kolloidchemiker. 28, 292
 — u. A. Nathansohn, Ueber die Lichtempfindlichkeit des Arsentrisulfidsols. O. 28, 258
 *— u. P. Rona, Ueber die Beziehungen zwischen dem elektrokinetischen Potentialsprung und der elektrischen Phasengrenzkraft. 27, 327
 — u. Marie Wreschner, Ueber den Einfluß der Farbstoffe auf die Elektrokapillarkurve. O. 28, 250
 Frey, E., Das Gesetz der Abwanderung intravenös injizierten Stoffes aus dem Blute usw. R. 28, 46

- Fricke, R., Ueber die hydrolytische Spaltung der Alkalialuminate usw. 27, R. 259, *327
- Eine thermokinetische Erklärung der gegenseitigen Anziehung kolloider Teilchen. 27, *326; 28, R. 176
- *Friedberger, E., Weitere Versuche über die vermeintliche Anaphylatoxinbildung aus Stärke und Inulin usw. 28, 299
- Eine neue Methode (Kapillarsteigmethode) zur Trennung von Typhus und Koli usw. R. 27, 204
- *— u. E. Putter, Ist das Anaphylatoxin charakterisiert durch eine eigenartige Flockungsphase der Serumglobuline? 28, 299
- *— Ueber die Wirkung von feindispersen, anorganischen und organischen, in Wasser unlöslichen Substanzen auf Blutkörperchen usw. 28, 299
- *Friedel, G., Zu der Mitteilung des Herrn C. Viola über die Gesetze von Haüy und Curie. 27, 332
- Fritsch, C., Untersuchung über Bau und Innervierung des Dentins. R. 27, 139
- *Fritz, F., Ueber Kolophonumlösungen. 28, 140
- *— Zum Trockenprozeß des Linoleums. 28, 140
- Fröboese, V., Füllen und Filtrieren von Bariumsulfat bei Wasseranalysen. R. 27, 268
- *Frowein, Fr., Ueber Chromiaquotriammine. 27, 327
- *Fuchs, F., Ueber Humussäure. 27, 327
- *Fuller, D. H., Das Prüfen von Tonen auf Eignung als Betonzusatz. 28, 300
- *Fulton, Ch. H., u. J. B. Read, Rösten von Zinkkonzentrat in Suspensionen. 28, 304
- *Furneau, E., u. Vulquin, Ueber den Durchgang wässrig gelöster Medikamente durch Lipidmembranen. 28, 134
- Fürth, A., Die fossilen Brennstoffe und ihre Verwertung 1914—1918. R. 27, 268
- O., H. Bauer u. H. Piesch, Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in Gallerten. III. R. 27, 198
- R., Schwankungserscheinungen in der Physik. B. 27, 335
- *— Einige Untersuchungen über die Brown'sche Bewegung isolierter Teilchen. 27, 326
- *Gaertner, Zur Kenntnis der Pektine. 28, 133
- *Galewsky, P., Kunstleder und Kautschukersatz. 28, 302
- Ganga, R., Expressionistische Photographien. R. 27, 206
- Wissenschaft und Technik der Photographie. R. 27, 206, 333
- *Gans, R., u. R. Calatroni, Die Form ultramikroskopischer Platinteilchen. 27, 330
- *Gardner, H. A., Veränderungen bei Oelen durch das Lagern. 28, 140
- u. R. E. Coieman, Oeladsorption durch Pigmente. R. 28, 188
- *Garnett, C. St., Farbstoffe in rotem und blauem Fluorit. 28, 297
- *Gary, M., Feinde des Zementes. 28, 137
- *— 3. Bericht über das Verhalten hydraulischer Bindemittel im Seewasser. 28, 137
- *Gaspari u. Porritt, Theorie der Vulkanisation. 28, 138
- *Gaubert, P., Künstliche Färbung der schraubenförmig eingerollten Sphärolithe usw. 27, 332
- *Gavack, J. Mc jr., u. W. A. Patrick, Adsorption von Schwefeldioxyd durch Kieselsäure-Gel. 27, 330
- *Gayley, G. T., Die Auslaugung des Kastanienholzes. 28, 138
- Gehring, A., Warum gerinnt die Milch? R. 27, 268
- Gelms, P., B. Linke u. L. Radeberger, Analysen von Klebersatzstoffen. R. 27, 42
- Georgievics, G., Adsorption und Löslichkeit. O. 28, 253
- Gerasimow, A. F., Herstellung von Kollargol. R. 27, 94
- Gerlach, W., u. W. H. Westphal, Ueber positive und negative Radiometerwirkung. R. 27, 258
- *Germann, A. F. O., Entglasung von Glas, eine Oberflächenerscheinung. 28, 300
- Gerngroß, O., Die Färbungen tierischer Haut durch o-Vanillin und o-Protocatechualdehyd und die Aldehydgerbung. 28, R. 48, *128
- *— Die Fähigkeit der tierischen Haut zur Reaktion mit Phenolaldehyden. 28, 297
- Gibson, W. H., Die Viskosität von Zelluloselösungen. 28, *293, R. 309
- *— u. R. Mc Call, Viskosität der Nitrozelluloselösungen in Aetheralkohol. 28, 139
- *— u. L. M. Jacobs, Das Fallkugelsonometer. 28, 296
- Gildemeister, E., Ueber den Einfluß erhöhter Temperatur auf die Oberflächenspannung von Bakterienaufschwemmungen. R. 27, 261
- u. K. Günther, Ueber die Aussalzbarkeit der Bakterien durch Magnesiumsulfat. R. 27, 262
- *Gill, A. H., Mitteilungen über Oelprüfungen. Ausalzprobe der Seifen. 28, 140
- GINNEKEN, H. van, Keimbildung in übersättigten Rohrzuckerlösungen. R. 27, 197
- *Girard, P., Osmose und Ionendiffusion durch eine polarisierte Scheidewand. 27, 327
- *— u. V. Morax, Austausch von Flüssigkeiten durch lebende Gewebe mittelst Elektroosmose. 28, 133
- *Gloor, W., u. R. Klinger, Untersuchungen über die Lipid-Fällungsreaktionen syphilitischer und normaler Seren. 28, 134
- Gösel, F., Ein neues Kautschukersatzmittel. R. 27, 42
- Gold Schmidt, Th., Glykol als Fleckenentfernungsmittel. R. 27, 334
- *— V. Otto Bütschli's Verhältnis zur Kristallographie und Mineralogie. 28, 292
- *— V. M., Die weißen Farben in Natur und Technik. 28, 137
- *Gortner, R. A., Die Goldzahlen von Protalbin und Lysalbinsäure. 27, 330
- *Goss, B. C., Adsorption von Zinn durch Proteine und ihr Verhältnis zur Lösung von Zinn in Konserven. 28, 140
- *Goudriaan, F., Die Natriumzinkate usw. 27, 327
- *Gowen, J. W., Variation und Art der Absonderung der festen Körper der Milch. 28, 303
- Grafe, V., Ueber Kaffee und Kaffee-Ersatz. R. 27, 94
- *Grasser, G., Ueber Blößenquellung. Gerbwirkung und Blößenquellung. 28, 301
- *— Elektrochemie der Gerbstoffe. Synthese gerbender Stoffe. 28, 301
- *Gray, J., Die Beziehungen der tierischen Zellen zu den Elektrolyten. 28, 133
- Gredinger, W., Knochenkohle und Kalk. R. 27, 138
- *Grenet, H., u. H. Drouin, Beeinflussung der Wassermann'schen Reaktion durch Salze einiger seltener Erden. 28, 134
- *Griesheim-Elektron, Chemische Fabrik, Verfahren zur Darstellung chlorierter Naphthalinderivate von wachsartiger Beschaffenheit. 28, 139
- Griliches, E., Zur Kenntnis der Einbadchromgerbung. 28, *301, R. 309

- Groebbels, F., Der Aufbau des Ernährungssystems der nervösen Zentralorgane. R. 28, 191
- *Gröger, M., Ueber Bleichromat. 27, 327
- *Groll, J. T., Der Einfluß von Galle und Gallensalzen auf die wichtigsten Verdauungsfermente. 28, 297
- Großfeld, J., Versuche zur Lockerung von Brot und Brotwaren. R. 28, 189, *303
- *— Das Spontanserum der Milch bei der Beurteilung von Milchfälschungen. 28, 141
- *Grosspietsch, O., Ein Tonerdephosphat von Arsite bei Jakubeny [Bukowina.] 27, 332
- *Groote, M. de, Die Herstellung von Duftemulsionen. 28, 302
- *Grube, G., Nachtrag zu der Arbeit: Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupfers. 28, 300
- *— u. V. Reuß, Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupfers. 28, 300
- Grünhut, L., Die Verwendung von Mineralstoffen bei Backpulvern. R. 27, 94
- *Guillain, G., Guy-Laroche u. P. Lechelle, Die Reaktion von kolloidem Benzoeharz bei der zerebrospinalen Lues. 28, 299
- *Gustafson, B., Studien über Sorption von Dämpfen durch Kohle. 27, 327
- Gutbier, A., u. P. Beckmann, Studien über Schutzkolloide. 9. Reihe: Ichthyocolla als Schutzkolloid. O. 28, 167
- *Guttman, A., Der Einfluß von Gips- und Chloralkaliumzusätzen zum Zement auf sein Schwinden. 28, 300
- E., Verfahren zur Brauchbarmachung aller matten Bromsilber- und Gaslichtpapiere für Zwecke des Bromöldruckes. R. 27, 206
- Gyemant, A., Elektroendosmose und Ionenadsorption. O. 28, 108
- Beitrag zum Mechanismus der Pepsinwirkung. 28, R. 45, *133
- Gyulay, J. v., u. G. Klemp, Kadmiumarsenat-Gallerten. O. 28, 262
- *Haas, A. R. C., Die relativen Massen der Proteinanionen und -Kationen. 27, 330
- Hacker, W., Wagenfette und Wagenschmiere. R. 28, 188
- *Haddon, C. L., Das Abbinden der Kalziumsulfatbindemittel. 28, 137
- Haehn, H., Die Zerlegung der Tyrosinase in Komponenten. 28, R. 43, *133
- *Haffner, F., Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide. 28, 134
- Hager, G., Die Umwandlung des Aetzkalkes im Boden usw. R. 27, 204; 28, 178
- *Haggard, H. W., u. Y. Henderson, Hämatorespiratorische Funktionen. 28, 299
- *Haguenau, J., Ueber die Anwendung des sensibilisierten kolloiden Goldes für die Lange'sche Reaktion. 28, 299
- *Hahn, A., Wirkungsweise und Elektrolytnatur diastatischer Fermente. 28, 297
- *— u. K. Harpuder, Ueber den Einfluß neutraler Alkalisalze auf diastatische Fermente. 28, 297
- F. V. v., Ueber Farbumschläge bei der Flockung von Sulfidhydrosolen. O. 27, 172
- Hahn, O., u. H. Gille, Ueber die Löslichkeit der Erdsäuregele in Wasserstoffsuperoxydgemischen. 28, *293, R. 305
- V. v., Die Kolloidchemie im Chemikerkalender 1921. R. 28, 143
- *Hale, H., u. G. O. Burr, Die Trennung des Eisens von Aluminium durch Ausfällung als Preußischblau. 28, 296
- Halen, J., Herstellung aktiver Kohlen. R. 27, 268
- *— S., Die während des Krieges patentierten und bekannt gewordenen Erfindungen auf dem Gebiete der Leim- usw. Fabrikation. 28, 139
- *Hall, J. G., Stabilität der Emulsionen in engen Röhren usw. 27, 330
- Haller, R., Weitere Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen, III. O. 27, 30
- Das färberische Verhalten des Kongorubins. O. 27, 188
- *Hallimond, A. F., Meta Torbernit I, seine physikalischen Eigenschaften und seine Beziehung zu Torbernit. 27, 332
- Hamilton, H. C., Welches Desinfektionsmittel ist für klinische, chirurgische und sanitäre Zwecke am verwendbarsten? R. 27, 94
- Handovsky, H., u. A. Weil, Die Quellung von Kolloidgemischen. O. 27, 306
- *Hankóczy, E. v., Apparat für Kleberbewertung. 28, 141
- *Hansen, O., Chemische Fabrik Bannewitz, Verfahren zur Herstellung von Leim. 28, 139
- *Hansteen-Cranner, B., Beiträge zur Biochemie der Zellwand usw. 28, 133
- Harder, H. C., Eisenablagernde Bakterien und deren geologische Bedeutung. R. 28, 44
- *Häri, P., Lichtabsorption des Methämoglobins usw. 28, 133
- *Harries, C., Zur Geschichte des synthetischen Kautschuks. 28, 302
- *Harkins, W. D., Die Adhäsion zwischen Quecksilber, Wasser und organischen Substanzen usw. 27, 327
- Eine elektrometrische Hypothese der Kinetik des heterogenen Gleichgewichts und der Struktur der Flüssigkeiten. R. 27, 197
- *— Kohäsion, innerer Druck, Adhäsion, Spannkraft usw. 27, 327
- *— Die Umwandlung der kinetischen Molekularenergie in potentielle Molekularenergie. 27, 327
- *— G. L. Clark u. L. E. Roberts, Die Orientierung der Moleküle in Oberflächen, Oberflächenenergie, Adsorption und Oberflächenkatalyse. 27, 327
- *— u. D. T. Ewing, Ueber scheinbar hohe Drucke infolge Adsorption, über Adsorptionswärme und Dichte von Holzkohle für Gasmasken. 27, 327
- Die Wirkungen von Säuren und Basen auf die Beziehungen der Oberflächenenergie des β, β -Dichloräthylsulfids. 27, 327
- *Harned, H. S., Adsorptionsgeschwindigkeit von Chlorpikrin und Chlorkohlenstoff durch Holzkohle. 27, 328
- *Harrison, W., Aufnahme von Säure durch Wolle. 27, 328
- *Hartmann, W., Ueber Gärversuche mit Zuckerrüben. 28, 140
- *Hartung, E. J., Einige Eigenschaften des Kupferferrozyanids. 28, 293
- Harvey, E. N., Studien über Biolumineszenz. R. 28, 45
- *— R. B., Beziehungen zwischen Gesamtsäure, Ionenkonzentration und Geschmack saurer Lösungen. 28, 133, 141

- *Hasenbäumer, L., Kolorimetrische Bestimmung der Bodensäure. 27, 332
- Hasselt, B. van, Chymosin und Pepsin. R. 27, 268
- Hatschek, E., Emulsionen. R. 28, 176
- Laboratory Manual of elementary Colloid Chemistry. B. 27, 48
- Die Eigenschaften von elastischen Gelen. O. 28, 210
- Das Liesegang-Phänomen. R. 28, 41
- *— Prinzipien der technischen Filtration. 27, 331
- Untersuchungen über die Formen, welche Tropfen und Wirbel einer gelatinierenden Flüssigkeit in verschiedenen koagulierenden Lösungen einnehmen. R. 27, 198
- Eine Reihe von abnormen Liesegang'schen Schichtungen. O. 27, 225
- Die Viskosität von Blutkörperchen-Suspensionen. O. 27, 163
- *— Eine Reihe abnormer Liesegang'scher Schichtbildungen. 28, 293
- *Hauck, L., Einfluß der Temperatur auf die Sachs-Georgi'sche Ausflockungsmethode bei Syphilis. 28, 134
- *Hauer, F. v., Bewegung und Ladung kleiner Teilchen im ionisierten elektrischen Feld. 27, 326
- Die Polarisation des Lichtes in trüben Medien. R. 28, 304
- Hausmann, W., u. W. Kerl, Zur Kenntnis der oligodynamischen Hämolyse. R. 28, 181
- Hayes, F. A., Ueber die Eigenschaften von Reinigungs- und Walkseifen. R. 27, 334
- Heidelberger, C., Kieselsäure-Deckpulver als Verbandstoffsparrer. R. 27, 94
- Heiduschka, A., u. J. Schmid, Die chemischen Vorgänge bei der Herstellung des Opium-Extraktes usw. R. 27, 94
- Heilbronn, A., Neue Methode zur Messung der Plasmaviskosität. R. 27, 201
- Heim, L., Paratyphuskolonien. R. 27, 270
- *Hemmings, F. C., u. T. M. Lowry, Die Eigenschaften von Pulvern. Zusammenbacken von Salzen. 27, 328
- *Henderson, G. G., Die Katalyse in der chemischen Industrie. 27, 329
- J. J. Cohn, H. Chatcart, D. Wachman u. O. Penn, Eine Untersuchung über die Wirkung von Säure und Alkali auf Gluten. R. 27, 46
- O. Penn u. J. Cohn, Einfluß der Elektrolyse auf die Viskosität von Teig. R. 27, 46
- *Henle, F., Nachweis von Wasser in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln. 27, 331
- *Henri, V., Studie über die Zugfestigkeit von durch Koagulation des Milchsafes erhaltenem Kautschuk. 28, 138
- Herschel, W. H., Viskosität von Gasolin. R. 28, 43
- *— Der Widerstand eines Oels gegen Emulsionierung. 23, 140
- Das Mac Michael'sche Torsionsviskosimeter. R. 28, 305
- *Herter, W., Die Krankheit des „fadenziehenden Brotes“ und seine Verhütung. 28, 141
- *— Die Unterscheidung der Weizen- und Roggenstärke auf Grund ihrer Verkleisterungstemperatur. 28, 303
- Herxheimer, R., u. K. Altmann, Ueber Liquor carbonis detergens. R. 27, 268; 28, 46
- u. E. Nathan, Ueber glyzerinfreie Schüttelmixturen: Cremor Zinci und Lac Zinci. R. 27, 94
- Herzfeld, E., u. R. Klinger, Zur Chemie des Blutfarbstoffes. R. 27, 202
- — Beiträge zur Chemie der Eiweißkörper. R. 27, 201; 28, *133
- — Zur Chemie der Polysaccharide, Reindarstellung usw. 28, *293, R. 306
- * K. F., Ueber Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden. 27, 328
- *Herzog, A., Ueber die physikalischen Veränderungen der Flachsfaser beim Merzerisieren. 28, 302
- *— Zur Untersuchung der Faserstoffe im polarisierten Lichte. 28, 302
- *— R. O., Ueber einige Fragen der Faserstoffchemie. 28, 292
- *— u. W. Jancke, Ueber den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen. 28, 293
- Heß, W. R., Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme. O. 27, 1
- Die innere Reibung gelatinierender Lösungen. O. 27, 154
- *— Viskosimeter mit Temperaturregulierung. 27, 331
- Heubner, W., Die physikalische Theorie der pharmakologischen Wirkungen. R. 27, 268
- Hevesy, G. v., Die Selbstdiffusion in geschmolzenem Blei. R. 28, 304
- Heyl & Co., Gebr., Imprägnieren von Papiergewebe. R. 27, 265
- *Heyrovský, J., Die Elektroaffinität von Aluminium. Die Ionisation und Hydrolyse von Aluminiumchlorid. 27, 328
- Higgins, E. F., u. E. C. Pitman, Messung der Viskosität von Pyroxylinlösungen. R. 28, 43
- Highfield, A., Zur Theorie der Nitrozelluloselösung durch Aether-Alkohol. R. 28, 232
- *— J. S., W. R. Ormandy u. D. Northall-Laurie, Die technische Anwendung der Elektrosmose. 28, 296
- *Hill, C. A., Fortschritte der wissenschaftlichen und praktischen Pharmakologie. 28, 134
- *Hillig, H., Die Prüfung des Leimes als Farbenbindemittel. 28, 301
- Hirobe, Ogawa u. Kubo, Einwirkung von Staubteilchen auf die isolierenden Eigenschaften des Oels. R. 27, 267
- Hirsch, P., Immunochemische Studien, I. R. 27, 202
- *— Der Brechungsindex im Dienste der physiologischen Chemie. 27, 331
- *Hirschfelder, A. D., u. M. C. Hart, Eine einfache Methode zur Herstellung von Natriumamalgam in Blättchen. 27, 331
- Hissink, D. J., Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen im Boden. R. 27, 203, 204
- *— Ueber die Bröwn'sche Bewegung im Zusammenhang mit dem Mechanismus des Ausflockungsprozesses. 27, 330
- *Hixson, Ch. R., Ueber einige Faktoren, welche die Wertigkeit konzentrierter antitoxischer Sera beeinflussen. 28, 134
- Hodgman, Ch. D., M. F. Coolbaugh u. C. E. Senseman, Handbook of Chemistry and Physics. B. 27, 272
- *Hodgson, M. B., Die physikalischen Kennzeichen der elementaren Körner einer photographischen Platte. 28, 137
- *Hodsmann, H. I., u. J. W. Cobb, Die vorübergehende Temperaturendeckung feuerfester Stoffe. 28, 300
- *Höber, R., Bedeutung einiger Ionengleichgewichte für Physiologie und Pathologie. 28, 133

- *Höber, R., Zur Analyse der Kalziumwirkung. 28, 297
- *Hönig, M., u. W. Fuchs, Untersuchungen über Lignin. 28, 133
- *Hofmann, K. A., u. W. Freyer, Wasserlösliche Kolloide aus künstlichen Kohlen. 28, 293
- Hofmeister, F., Zur Kenntnis der alkaloidischen Bestandteile der Reiskleie. R. 27, 334
- *Hohenstein, V., Die ostdeutsche Schwarzerde und Braunerde. 27, 322
- *Holde, D., Ueber einige Laboratoriums-Beobachtungen. 28, 140
- Ueber Oberflächenspannungsversuche auf dem Oelgebiete. 28, 140
- Ueber das schlechte Schäumen abgenutzter Reste von Seifenstücken. R. 28, 188
- *— Ueber Anhydride höherer Fettsäuren als synthetische Neutralfette. 28, 302
- *— u. N. Singalowsky, Ueber Oberflächenspannungen auf dem Oelgebiete. 28, 302
- *Holmes, H. N., Kieselsäure-Gele. 27, 330
- u. R. Arnold, Die Peptisation von Eisenarseniat- und -phosphat und Bildung von Gallerten. R. 27, 198
- *— u. Wm. C. Child, Gelatine als emulgierendes Agens. 28, 293
- u. P. H. Fall, Einfluß des Alterns auf Eisenarseniat und seine Peptisation. R. 27, 198
- — Gallerten durch langsame Neutralisation. R. 27, 199
- *— F. F. Jewett, G. Leavell, D. Bailey u. E. Shaver, Glastrübung verhindernde Mittel für Gasmasken. 28, 295
- Homolka, B., Ueber die Lichtempfindlichkeit des Kollodiums. 28, R. 185, *301
- *Honda, K., Ueber eine mechanische Theorie der Härte von Metallen. 28, 300
- *Hopkins, F. G., Azidose in Krankheitszuständen. 28, 134
- Hopp, G., Bestimmung der Dehnbarkeit des Leimes. R. 28, 186
- *Horsch, S. M., Ueber das kolloide Doppelsulfid des Eisens und Natriums. 28, 293
- *Hornby, A. J. W., Pektine bei verschiedenen Pflanzen. 28, 141
- Horne, W. D., Knochenschwarz und Entfärbungskohlen. R. 28, 190
- Bewertung von Rohrzucker. R. 27, 268
- Hüble, A., Die verschiedenen Methoden zur Herstellung farbenempfindlicher Badeplatten. R. 27, 263
- *Huebschmann, Ueber die neueren Auslockungsreaktionen zur Diagnose der Lues. 28, 134
- *Hülse, W., Ueber den Einfluß der Kalksalze auf Hydrops und Nephritis. 28, 134
- Hüttenes, K., Klebstoff aus Sulfitalauge. R. 27, 264
- *Hutin, A., Die gegenwärtigen Theorien der Vulkanisationsbeschleunigung. 28, 302
- Hughes, W. E., Verwendung von Kolloiden bei der Elektroabscheidung der Metalle. R. 28, 239
- *Hymans vanden Bergh, P. Muller u. I. Bröckmeyer, Das lipochrome Pigment in Blutserum und Organen, Xanthosis, Hyperlipochromämie. 28, 297
- *Immerheiser, C., Bestimmung und Verhalten der freien Schwefelsäure im Leder und in tierischer Haut. 28, 301
- *Iovitchitch, M. Z., Ueber Chromichromat und über die Formel des Chromhydroxyds. 27, 328
- Iredale, Th., Elastischer Schwefel. O. 28, 126
- Ives, F. E., Ein neuer photographischer Beizenfarbenprozeß. R. 28, 308
- *Jackson, H., Einige Probleme des Glases. 28, 137
- Glas und Pyrosolen. O. 28, 219
- *Jacobs, M. H., Die Erzeugung intrazellulärer Säuerung durch neutrale und alkalische Kohlensäure enthaltende Lösungen. 28, 297
- *Jacoby, M., Ueber künstliche Zymogene. 28, 133
- *— W. v. Kaufmann, A. Lewite u. H. Sallinger, Ueber die angebliche Spaltung der Stärke durch Formaldehyd. 27, 328
- Jamakami, K., Barger's mikroskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung. II. 28, 293
- *Jamasaki, E., Ueber den Mechanismus von Enzymreaktionen. 28, 298
- *Jander, G., Chemische Analyse mit Membranfiltern. 28, 296
- *Jensen, H. R., Adsorptionsheilmittel und ähnliche Arzneimittel mit lokaler Wirkung. 28, 299
- Jermstadt, A., u. A. Gaule, Ueber das Verhalten des Zinns gegen destilliertes Wasser usw. R. 27, 94, 268
- Jettmar, J., Verwendung des Chromisulfats zur Chromgerbung. R. 27, 264
- Joachimoglu, G., Die theoretischen Grundlagen der Kohletherapie. R. 23, 182
- Ueber die narkotische Wirkung usw. einiger Chloride des Methans, Aethans und Aethylens. R. 28, 182
- *— Ueber die narkotische Wirkung usw. einiger Chloride des Methans, Aethans und Aethylens. 28, 299
- *— Die theoretischen Grundlagen der Kohletherapie. 28, 299
- Jodlbauer, H., u. F. Haffner, Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide. 28, R. 45, *134
- Jötten, K. W., Selbstbereitung von einwandfreiem Trinkwasser im Felde. R. 27, 46
- *Johns, C. O., u. H. C. Waterman, Einige Eiweißstoffe aus der Samtbohne von Georgia. 28, 133
- Johnston, J., H. E. Merwin u. E. D. Williamson, Die verschiedenen Formen von Kalziumkarbonat. R. 28, 44
- Jones, H. J., Die Konservierung von Eiern nebst Bibliographie. R. 28, 189
- *— L. A., u. R. B. Wilsey, Die spektrale Selektivität photographischer Niederschläge. 23, 137
- *Jordan, H., Die Kartoffeltrocknung in Deutschland, technisch und volkswirtschaftlich gewürdigt. 28, 141
- H. J., u. H. J. Lam, Ueber die Darmdurchlässigkeit bei *Astacus fluviatilis* und *Helix pomata*. R. 27, 261
- *Joung, S. W., u. N. P. Moore, Laboratoriumsuntersuchungen über Sulfidzeranreicherung. 28, 304
- *Judd Lewis, S., u. B. D. Porritt, Vorläufige Mitteilung über die Absorption des Lichtes durch Kautschuk. 28, 302
- Justin-Mueller, Ed., Diaminfarbstofflacke für Druck. 28, 301
- Kalb, G., Herrscht Zufall oder Gesetz beim Festwachsen der Kristalle auf ihrer Unterlage? 27, *332; 28, R. 44
- Kalle, Darstellung therapeutisch wirksamer, kolloider Quecksilberpräparate. R. 27, 94

- *Kammann u. Keim, Erfahrungen mit der biologischen Reinigung sogenannter „Oelwässer“. 28, 141
- *Kappen, H., Ueber die Aziditätsformen des Bodens und ihre pflanzenphysiologische Bedeutung. 28, 297
- *Karpman, B., Wirkung verschiedener Substanzen auf die Gerinnung von Zitratplasma. 28, 298
- *Karrer, P., Zur Kenntnis der Polysaccharide. I. 28, 293
- *— Methylierung der Stärke. 28, 293
- Kasper, O., Zur Herstellung eines neuen Kunsthornmaterials. R. 27, 334
- *Kausch, Zeolithe und ihre Verwendung zur Wassereinigung. 28, 141
- *Keefe, N. D., Adsorption von Pepsin durch Holzkohle. 28, 141
- *Kehoc, R. A., Der Einfluß von Schwermetallen auf ein Protein. 28, 293
- *Keil, W., Verdickung des Elektrolyten galvanischer Elemente. 28, 300
- *Keller, R., Die Kapillarisation in der Biochemie. 28, 133
- Die Bestimmung der Kolloidladung. (Bemerkungen zur Arbeit Bethé's.) O. 27, 255
- *Kendall, E. C., Die Anwendung von Terpentinharz in Terpentin als Schaumbrecher. 28, 296
- *Keppeler, G., Technische Moorprobleme. Bestimmung des Verrotungsgrades von Moor- und Torfproben. 27, 332
- Kerner v. Merilaun, F., Geologie der Bauxitlagerstätten. R. 28, 95
- *Kersten, H. E., Fleckfieber und kolloide Silbermittel. 28, 134
- *Kesseler, A., Zur Frage der Kieselsäuretherapie bei Lungentuberkulose. 28, 135
- Kestner, O., Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Fortschritte der Physiologie und Pharmakologie. R. 27, 38
- Kieser, K., Die Messung des Glanzes photographischer Papiere. R. 27, 263
- Kieskalt, K., Ueber Ursache und Wirkung von Sandfiltern. R. 27, 138
- *Kindscher, E., Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1918. 27, 329
- *King, B. A., Die Beziehungen zwischen Boden und seinem Wassergehalt. 27, 332
- *Kiplinger, C. C., Oberflächenspannungs-Messer für kleine Flüssigkeitsmengen. 27, 331
- Kirchhof, F., Ueber die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten. O. 27, 311
- *Klason, P., Ueber Lignin und Lignin-Reaktionen. 28, 139
- *Kleeberg, L., Ueber den klinischen Wert der Ausflockungsreaktion nach Sachs und Georgi. 28, 135
- *Klein, A. A., Die Zusammensetzung und Erhärtung des Portlandzementes. 28, 137
- Kleinmann, H., Ueber ein neues Nephelometer und die Prinzipien nephelometrischer Messungen. O. 27, 236
- Klemm, E., Einfache Methode zum Haltbarmachen von Glycerin-Gelatine-Präparaten. R. 27, 139
- P., Leimen von Papier. R. 27, 265
- Klemp, G., u. J. v. Gyulay, Kadmiumarsenat-Galerten. O. 28, 262
- Klinger, R., Ueber die Ursache des verschiedenen Steigvermögens der Bakterien im Filtrierpapier. R. 27, 205
- Knaffl-Lenz, E., Beitrag zur Kenntnis der Goldsole. O. 28, 149
- Beitrag zur Theorie der Narkose. 28, R. 46, *135
- Ueber eine einfache Methode zur Herstellung von Ultrafiltern. O. 27, 315
- Knape, E., Ueber Tanninextraktion. 28, 301
- *Knecht, E., u. F. V. Fernandes, Bestandteile von Rohbaumwolle. 28, 139
- *— Ed., u. L. Thompson, Herstellung und Eigenschaften hoch oxydierter Zellulose. 28, 302
- *Knight, H. G., Azidität und Azidimetrie von Böden. Methode von Hopkins und Pettit. 27, 332
- *Köhler, E., Ueber rhythmische Erscheinungen bei Wachstum und Gärung der Hefe. 28, 298
- R., Die oligodynamische Wirkung von Metallen auf Bakterien und höhere Pflanzen. R. 27, 262
- *Koenig, A. E., Der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen, von Silbernitrat und Lithiumchlorid in Pyridin bei Kautschukmembranen. 27, 328
- *— Einige Faktoren, welche die rhythmische Fällung beeinflussen. 28, 293
- König, A., Einfluß von Temperaturen auf Lab und Pepsin. R. 28, 306
- *— M., Farbtonänderungen bei wolffarbiger Ware durch Einfluß der Temperatur. 28, 301
- *— Mannigfache Ursachen der Fleckenbildung in wolffarbigem Stoffen. 28, 301
- Köhler, R., Ueber den Einfluß adsorbierbarer Stoffe auf den Ausfall der Harnsäure und ihrer Salze aus übersättigter Lösung. R. 27, 202
- *Kohlschütter, V., Der Löschkalk und die Kalkmilch. 28, 137
- *— Ueber die Natur der spontanen Strukturänderungen von Nickelniederschlägen. 28, 293
- *— u. J. L. Tuscher, Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. 28, 293
- Koller, L., Ueber neuere Verfälschungen und Verschlechterungen von Drogen, VII. R. 27, 94
- Kolthoff, J. M., Bestimmung und Aufbewahrung von Wasserstoffsperoxydlösungen. R. 27, 268
- Ueber die Titration der Chloride nach Volhard. R. 27, 160
- *Kondö, M., Untersuchungen über das Volumgewicht des entthülsten Reiskornes. 28, 141
- *Konrich, F., Ueber die Struktur des Gefrierfleisches usw. 28, 303
- *Kopaczewski, W., Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Serums vom Gesichtspunkt der Bordet-Wassermann'schen Reaktion betrachtet. 28, 135
- Die Bedeutung der physikalischen Vorgänge bei der Entstehung des anaphylatoxischen Shocks. R. 27, 205
- *— A. H. u. H. L. Roffo, Anästhesie und Anaphylaxie. 28, 135
- *— u. Z. Gruzewska, Die serische Toxizität und physikalischen Eigenschaften der kolloiden Gele. 28, 299
- *Kopeloff, N. u. L., u. C. J. Welcome, Bildung des Gummis, Laevans, durch Schimmelsporen. 28, 298
- *Koert, W., Der Krusteneisenstein in den deutsch-afrikanischen Schutzgebieten, besonders in Togo. 28, 297
- *Korten, F., Ueber Blähungserscheinungen bei Kokskohlen. 28, 297
- *Kosmann, B., Der Löschkalk und die Kalkmilch. 28, 137

- *Kottmann, K., Kolloidchemische Untersuchungen über Schilddrüsenprobleme. 28, 299
- Krahl, E. W. P., Herstellung eines Glanzmittels für Leder. R. 27, 267
- Kratz, G. D., A. H. Flower u. C. Coolidge, Die Wirkung gewisser organischer Beschleuniger bei der Vulkanisation von Kautschuk. 28, *138, R. 309
- Kraus, W., Weitere Untersuchungen über das Béchhold'sche Kapillärphänomen. O. 28, 161
- Krist, F. C., Ist Zusatz von Eiweißprodukten zu Seifen eine patentfähige Neuheit? R. 27, 266
- *Krostewitz, W., u. R. Solbach sen., Indigograu. 28, 301
- Krüger, K., u. Rob. Wintgen, Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Kieselsäure. O. 28, 81
- *Krug, W. H., Bericht über Gerbstoffe. 28, 138
- W., Bericht über vergleichende Hautpulverprüfungen. 28, 301
- Kruszewski, J. v., Verfahren zum Filtrieren kolloider Stoffe durch nicht benetzbare und nicht poröse Filterstoffe. R. 27, 269
- Kryopoulos, S., Ueber den Nachweis verschieden edler Teile an Metallstücken. R. 28, 178
- Kühl, H., Aufgaben der Zement- und Mörtelforschung in Wissenschaft und Technik. 28, *137, R. 308
- Kühn, A., Zur Methodik der Kieselsäureanreicherung bei Lungentuberkulose. R. 27, 202; 28, *135
- Kuhn, F., Das Salusil in der praktischen Medizin. R. 27, 262
- *Kürten, H., Die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen bezüglich Cholesterin und Lezithin. 28, 299
- *Kyrle, J., R. Brandt u. F. Mraz, Weiterer Beitrag zur Frage der Goldsolreaktion im Liquor Sekundärsyphilitischer. 28, 299
- *Laer, H. van, Forschungen über die Wirkungsweise hydrolysierender Diastasen. 28, 133
- Lach, B., Die Oelreinigung. R. 28, 186
- Lamb, A. B., P. W. Carleton u. W. B. Meldrum, Die Bestimmung von Chlor mit dem Nephelometer. R. 27, 260
- *— u. A. S. Coolidge, Absorptionswärme von Dämpfen bei Holzkohle. 27, 328
- *— u. A. T. Larson, Reproduzierbare Berührungspotentiale von Flüssigkeiten: die fließende Berührung. 27, 328
- *— R. E. Wilson u. N. K. Chaney, Gasmaskenabsorptionsmassen. 27, 328
- M. C., Kolloide Gerbstoffe. R. 28, 309
- *Landrum, R. D., u. L. J. Frost, Titanemaille. 28, 300
- Landsteiner, R., Spezifische Serumreaktionen mit einfach zusammengesetzten Substanzen von bekannter Konstitution (organischen Säuren). R. 28, 46
- Lang, H., u. K. Schaum, Ueber die Farbe von Photochlorid und von kolloidem Silber, I. O. 28, 243
- Langer, A., Glycerinersatz. R. 27, 94
- *— Die Herstellung von Tusch- und Stempelfarben. 28, 301
- H., Ueber den Einfluß von Metallsalzen auf die Diastase in lebenden Pflanzenzellen. R. 27, 202
- *— Zur Theorie der chemotherapeutischen Leistung. 28, 299
- Langhans, A., Der Böschungswinkel, eine neue physikalische Konstante. O. 27, 101
- Langmuir, J., Die Adsorption der Gase an ebenen Oberflächen von Glas, Glimmer und Platin. R. 27, 197
- *— Der Mechanismus der Oberflächenphänomene beim Schwimmverfahren. 28, 304
- *Langworthy, C. F., u. H. J. Deuel, Die Wirkung des Mahlens auf die Verdaulichkeit von Grahammehl. 28, 141
- Lantos, E., Das Gefrieren von Mineralölen. R. 27, 266
- *Laskowsky, W., Fortschritte auf dem Gebiete der Stärke- und Gärungsindustrie 1914–1919. 28, 138, 140
- *Lauffmann, R., Die künstlichen Gerbstoffe und ihre Bedeutung für die Lederindustrie. 28, 138
- Fortschritte in der Gerberchemie und Gerbereitechnik im Jahre 1920. O. 28, 32
- *Laughlin, G. D. Mc, Die Schwellung von geäschter hydratisierter Haut in Gegenwart von Säure oder Alkali. 28, 138
- *Laupper, G., Die neuesten Ergebnisse der Heubrandforschung. 28, 141
- *Lawson, R. W., Photophorese. 27, 326
- Leary, J. T., u. S. H. Cheib, Ueber den Einfluß der Lagerinnung auf die Magenverdauung der Milcheiweißkörper. R. 27, 268
- *Leblond, E., Uebergang des Gelzustandes in den Solzustand im lebenden Protoplasma. 28, 133
- Le Chatelier, H., Kieselsäure und Silikate. B. 28, 142
- *Lee, R. E., u. W. P. Helder mann, Ueber die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Desinfektion. 28, 135
- *Leeuwen, W. S. van, u. J. W. Le Heux, Ueber den Zusammenhang zwischen Konzentration und Wirkung von verschiedenen Arzneimitteln. 28, 135
- *— u. J. Zeijdner, Ueber die Adsorption von Giften usw. Bindungsvermögen von Kaninchen-serum für Atropin. 28, 299
- *Leigh Barnett, W., Neue Methode zur Herstellung von Zelluloseazetat. 28, 302
- Leimdörfer, J., Das Schäumen der Seifen. R. 27, 45
- Lemon, H. B., Änderungen in der Adsorptionsgröße für Luft, zurückgeführt auf die Hitzegröße. R. 27, 258
- *— Studien über die Adsorption der Gase durch Holzkohle. 27, 328
- u. K. Blodgett, Die relative Adsorption von O₂-N₂-Gemischen durch Kokosnußkohle. R. 27, 258
- *— Untersuchungen über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle. 27, 328
- *Lenard, P., mit Beiträgen von W. Weick und H. F. Mayer, Ueber Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger. 27, 326
- *Lenher, V., u. G. M. Bishop, Studien über Seifenlösungen. 27, 330
- *Lenk, E., Eubaryt, ein neues Kontrastmittel für Röntgenuntersuchung. 28, 141
- *Lenzmann, Ueber kombinierte Behandlung der Lues mit Silbersalvarsannatrium und kolloidem Silber. 28, 299
- Leschke, E., u. M. Berliner, Ueber die bakterientötende Wirkung von Silberpräparaten. R. 28, 46, *135
- *Lessing, R., Das Verhalten der Bestandteile gestreifter bituminöser Kohlen beim Verkoken. 27, 332
- *Leuchs, O., Ueber Zelluloseäther. 28, 302
- *Lewis, W. C. Mc, Die Eigenschaften des kolloiden Zustandes und ihre Anwendung in der Industrie. 27, 329

- *Lewis, W. C. Mc, Systematische physikalische Chemie. 27, 329
- Mc L., Stabile Emulsion mit zwei absolut reinen Phasen. R. 28, 209
- *— W. K., u. F. P. Baker, Die Deckkraft von Farben. 28, 301
- *Lier, E. H. B. van, Die Proteintherapie und die Behandlung durch Milcheinspritzungen. 28, 299
- Liesegang, R. Ed., Expressionismus und Photographie. R. 27, 263
- Abhängigkeit des Farbtons von der Menge des Bindemittels. R. 28, 188
- *— Ueber den Einfluß einiger Kolloide auf die Arzneimittelwirkung. 28, 135
- Kohle für Adsorptionszwecke. R. 27, 269
- Photographische Chemie. B. 27, 336
- Das Ankleben leukoplastähnlicher Pflaster auf der Rückseite. R. 28, 190
- Herstellung kautschukfreier Heftpflaster. R. 28, 190
- Runzelbildung auf Negativen. R. 27, 264
- Gegenseitige Wachstumshemmung bei Pilzkulturen. R. 28, 179
- Einfluß einiger Kolloide auf die Arzneimittelwirkung. R. 28, 307
- *— Kohle für Adsorptionszwecke. 28, 296
- Die Toxidermie durch einige kautschukfreie Pflaster. R. 28, 307
- Verflüssigung von Gelatine und Agar durch Kalksalze. R. 28, 308
- *Lifschitz, I., u. E. Rosenbohm, Studien über Chromophorfunktion. 27, 328
- *Liljestrand, G., M. van der Made u. W. S. van Leeuwen, Zur Konzentrationswirkungskurve des Skopolamins. 28, 133
- *Lillie, R. S., Das Wesen der protoplasmatischen und nervösen Leitung. 28, 298
- Lindet, L., Einfluß des Mineralstoffgehalts der Kaseine auf deren Löslichkeit. R. 27, 94
- Lindner, P., Die Aleuronschicht des Getreidekorns usw. R. 27, 95
- *Lintner, C. J., Grundriß der Bierbrauerei. 28, 140
- Lipschitz, W., Die osmotischen Veränderungen des Blutes nach Infusion hypertotonischer Traubenzuckerlösung. R. 28, 46, *133
- *Liverseege, J. F., u. A. W. Knapp, Die Einwirkung von Wasser auf Blei. 28, 141
- Ljubowski, St., Ueber die natürlichen und veränderlichen Eigenschaften der Paraffine. R. 27, 45
- Lloyd, D. J., Ueber die Quellung der Gelatine in Salzsäure und Natronlauge. *27, 330; R. 28, 41
- *— Mitteilung über die Bildung eines sich kontrahierenden Gerinnsels in einem Gelatinegel beim isoelektrischen Punkte. 28, 293
- *Lobel, L., Kolloides Silber, Bildung in photographischen Entwicklern und Vermeidung derselben. 28, 137
- Ueber Bildung von kolloidem Silber in den Entwicklerlösungen. R. 28, 308
- Loeb, J., Ionenserien und die physikalischen Eigenschaften der Proteine. I, II. 28, R. 177, 305, *293
- Amphotere Kolloide, I—V. R. 27, 199, *330
- Einfluß der Konzentration von Elektrolyten auf einige physikalische Eigenschaften von Kolloiden und Kristalloiden. R. 27, 199
- Einfluß einer geringen Modifikation der Kollodiummembran auf die Art der Elektrifikation des Wassers. R. 27, 200
- Loeb, J., Umkehr des Ladungssinnes von Kollodiummembranen durch dreiwertige Kationen. R. 28, 304
- *— Einfluß einer geringen Aenderung der Kollodiummembrane auf das Vorzeichen der Elektrisierung des Wassers. 27, 328
- *— Der Einfluß von Elektrolyten auf die Elektrisierung und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch Kollodiummembranen. 27, 328
- *— Einfluß der Konzentration von Elektrolyten auf einige physikalische Eigenschaften von Kolloiden und Kristalloiden. 27, 330
- *— Elektrisierung des Wassers und osmotischer Druck. 27, 328
- Die Umkehr der Ladung von Membranen durch Wasserstoffionen. R. 28, 41
- Ueber die Ursachen des Einflusses der Ionen auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch Kollodiummembranen. R. 27, 258; R. 28, 41
- R. F., Radioaktivität und physiologische Wirkung des Kaliums. R. 28, 179
- *Löffler, W., u. K. Spiro, Ueber Wasserstoff- und Hydroxylionengleichgewicht in Lösungen. 27, 328
- *Loevenhart, A. S., Beiträge der Chemie zu den biologischen Wissenschaften. 28, 292
- Loew, O., Ueber den Einfluß des Kalk-Magnesia-Verhältnisses auf das Wachstum der Pflanzen. R. 28, 178
- Loewenthal, R., Neuerungen in der chemischen Technologie der Spinnfasern. Färberei. R. 27, 264
- *Löwe, F., Interferometrie von Gasgemischen und Lösungen. 28, 296
- Lohmann, Ueber Entstehung der Zahnkaries. R. 28, 307
- *Lord, E. C. E., Ultramikroskopische Prüfung von dispersen Kolloiden in bituminösem Wegematerial. 28, 303
- Lorenz, R., und W. Eitel, Zur Ableitung der Smoluchowski'schen Formel der örtlichen Teilchen in einem kinetischen Felde. *27, 326; R. 28, 93
- *Lotheissen, G., Ueber Mastisol. 28, 135
- Low, W. H., Prüfung der Festigkeit von Leimgallerten. R. 28, 95
- Lowndes, A. G., Die abnorme Kristallbildung von Bleiazid bei Anwesenheit von Schutzkolloiden. R. 28, 238
- *Lowry, H. H., u. G. A. Hulett, Untersuchungen über die Adsorption von Holzkohle, I. u. II. 27, 328
- *— T. M., u. F. C. Hemmings, Die Eigenschaften der Pulver. I. Das Zusammenbacken der Salze. 27, 328
- *Lubs, H. A., Eine Methode zur Reinigung gewisser Azofarbstoffe. 28, 137
- *Lucius P. Brown, Verluste an Lebensmitteln. 28, 141
- *Luckiesh, M., Die physikalischen Grundlagen der Farbentechnologie. 28, 137
- *— Magnesia im Portlandzement. 28, 137
- Ludwik, P., Kohäsion und Atomvolumen. R. 28, 176
- *Lüers, H., Probleme der Brauereicheemie. 28, 140
- Die Kolloidprobe im Liquor cerebros spinalis im allgemeinen und die Verwendbarkeit des Kongorubins für diesen Zweck im besonderen. O. 27, 177
- Studien über die Reifung der Zerealien. R. 28, 45
- Der zeitliche Verlauf des Kongorubin-Farbenumschlags unter dem Einfluß von Elektrolyten und Schutzkolloiden. O. 27, 123
- *— Zum Farbenumschlag des Kongorubins. 28, 293
- *— Physikalisch-chemische Untersuchungen von Bier. 28, 303

- *Lüers, H., u. A. Baumann, Beiträge zur Analyse der Hopfenbittersäuren und zur Kenntnis ihrer Veränderungen während des Hopfenkochprozesses. 28, 140
- *— K. Geys u. A. Baumann, Zur Kenntnis des Bierschaumes. 28, 140, 293
- u. Wo. Ostwald, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes. V. Die kolloide Quellung des Weizenklebers. O. 27, 34
- u. M. Schneider, Zur Viskositäts-Konzentrationsfunktion polydisperser Systeme. O. 27, 273
- Zur Messung der Solvation (Quellung) in Kolloiden. O. 28, 1
- *— — Ausbeuteversuche an einem mangelhaft gelösten Malze. 28, 303
- Lüning, O., Die Rolle des Kalziumkarbonats im Backpulver. R. 27, 95
- *Lüppo-Cramer, Die Bildentstehung auf der photographischen Platte. 28, 137
- Kolloidchemie und Photographie. Anfärbung als Oberflächenreagens. O. 28, 90
- Kolloidchemie und Photographie. Die Entwicklung als Koinreagens. O. 28, 25
- Kolloidchemie und Photographie. Zur Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe und Neutralsalze. O. 28, 174
- Farbenempfindlichkeit u. Entwicklungsart. R. 28, 48
- Aus der photographischen Kolloidchemie. B. 27, 96; 28, *137
- Ueber die Abweichungen von der Reziprozitätsregel. R. 28, 185
- Lichthof-Schutzschichten. R. 28, 185
- Neol, eine neue Entwicklersubstanz. R. 28, 185
- Mabbaux u. Camell, Wasserlösliche Produkte aus löslicher Stärke und Formaldehyd. R. 28, 48
- Macco, A., Vorläufige Mitteilungen über praktische Ergebnisse der bisherigen Erzflotation in Deutschland. 28, *136, R. 183
- Magasanik, J., G. Wiegner u. A. J. Virtanen, Ueber Adsorptionsverstärkung. O. 28, 51
- Maggi, R., Zur Frage der Diastasemodelleigenschaften des Formaldehyds. R. 27, 202
- *Magnus-Levy, A., Alkalichloride und Alkalikarbonate bei Oedemen. 28, 135
- Maikranz, Graphitölschmierung. R. 27, 266
- Malcolmson, J. D., Eine kolloide Methode zur Vergrößerung des Volumens von Wasserglas zu Klebzwecken. 28, *139, R. 186
- Mandelbaum, M., Beitrag zum Wesen der Sachs-Georgi'schen Reaktion. R. 28, 46
- *Mandl, L., Choleval in der Frauenpraxis. 28, 135
- Mándoki, L., u. M. Polányi, Ursachen der Leitfähigkeit von Kaseinlösungen. *27, 330; R. 28, 41
- Mannich, C., Ueber die Adsorbierbarkeit der Digitalisblätter-Glykoside. R. 27, 95
- *— u. K. Lenz, Ueber eine Methode zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke in Kalziumchloridlösung. 28, 296
- *— u. G. Wipperling, Die Trennung und quantitative Bestimmung von Protein- und Nichtproteinstickstoff durch Ultrafiltration. 28, 296
- *— — Verfolgung des Kaseinabbaues bei der Käse- reifung mittelst der Ultrafiltrationsmethode. 28, 296
- Marcus, R., Herstellung von Emulsionen, Salben, Seifen u. dgl. zur Haut-, Mund- und Zahnpflege. R. 27, 268
- Ueberführung von Ölen, Harzen, Wachsen, Balsamen, Extrakten in trockne Pulver. R. 28, 188
- Marcusson, J., Die Vorstufen der Asphalte und Kohlen. R. 27, 260
- *— Die Polymerisation fester Öle. 28, 293
- *Marie, A., Ueber die Anwendung von Essigester als Fällungsmittel für Eiweißkörper. 27, 331
- Marschalk, Die Herstellung von Stiefelwischse und Schuhcreme. R. 27, 46
- *Marshall, C. R., Ueber die Wirkungsweise von Metallsolen. 28, 135
- *Martin, F. J., Eigenschaften, welche die „Stärke“ von Weizenmehlen beeinflussen. 28, 141
- *Masters, H., u. M. Maughan, Eine experimentelle Untersuchung über die Wirkung gewisser organischer und anorganischer Stoffe auf die Backfähigkeit von Mehl und auf die Gärung der Hefe. 28, 303
- *Matthis, Eine neue Methode der Schnitzelkonservierung. 28, 303
- *Mattill, P. M., K. Mayer u. L. W. Sauer, Der Einfluß intravenöser Einspritzungen von Akaziengummi-Traubenzuckerlösungen auf die Harnabsonderung und das Blutvolumen von Kaninchen. 28, 299
- Matsunaga, T., Experimentelle Untersuchungen über die bakterizide Wirkung der Metalle Kupfer und Silber „in vivo“. R. 27, 262
- *Matzdorff, O. H., Kaltleim und seine Fabrikation. 28, 302
- *Maue, G., Verfälschter Liquor Aluminii subaceti. 28, 141
- *Mazzetti, C., Das Binden und Erhärten von Portlandzement. 28, 137
- *Mazzucchelli, A., u. D. Vita, Ueber gemischte Kolloide des Fluorkalziums. 27, 330
- Ueber Kolloidgemische des Kalziumfluorides. R. 28, 305
- Mc Bain, J. W., Ueber Seifenlösungen. R. 28, 218
- *— u. J. Kam, Der Einfluß von Salzen auf den Dampfdruck und Dissoziationsgrad der Essigsäure in Lösung. 27, 326
- *— — Theorien der Okklusion und die Sorption des Jods durch Kohle. 27, 326
- *— u. C. S. Salmon, Kolloide Elektrolyte. Seifenlösungen. 28, 293
- J., u. W. F. Darke, Versuche zur Theorie der Elektroendosmose. R. 28, 239
- *Mc Clendon, J. F., u. H. I. Prendergast, Mitteilung über die Ultramikroskopie des Eialbumins. 28, 293
- *Mc Gavack, J. jr., u. W. A. Patrick, Die Adsorption von Schwefeldioxyd durch das Gel der Kieselsäure. 28, 293
- *Mc Laughlin, G. D., u. R. E. Porter, Ueber das Schwellen und Verfallen von geäschter Haut in pflanzlichen Gerbbrühen. 28, 301
- Mecklenburg, W., Bemerkung zur Theorie von den Ein- und Vielteilchen. 27, *330; R. 28, 176
- *Medes, G., u. J. T. Mc Clendon, Wirkung anästhesierender Mittel, Narkotizis auf verschiedene Zellbetätigungen und lebende Zellen. 28, 298
- *Mees, C. E. K., Photomikrographien in Farben. 28, 137
- Meingast, R., Fortschritte der elektrochemischen Industrie 1915 bis 1919. R. 28, 190
- *Meinecke, W., Die Größe des Atomes. 27, 329
- *Meinicke, E., Die Lipoidbindungsreaktion. 28, 135
- Meissner, F., Ueber den Einfluß der Zerteilung auf die Schmelztemperatur. R. 27, 259, *328
- Melanby, J., Die Zusammensetzung der Stärke. R. 27, 202

- *Melcher, A. F., Bestimmung des Porenraumes von Oel- und Gassanden. 28, 136
- *Melin, E., u. S. Odén, Kolorimetrische Untersuchungen über Humus und Humifizierung. 27, 332
- Mende, G. P., u. J. B. Harris, Die gravimetrische Bestimmung von reduzierenden Zuckern. R. 27, 269
- *Menghi, G., Der synthetische Kautschuk in Deutschland während des Krieges. 28, 138
- *— Neue Verbesserungen auf dem Gebiete der Kolloidchemie. Mineralische Kolloide als Kautschukdrogen. 28, 138
- Mente, O., Von der direkten zur indirekten Schwefeltonung und ihren Abarten. R. 27, 264; 28, *137
- Neol-Entwickler. R. 28, 308
- *Menzies, A. W. C., Die Oberflächenkondensationsfehler bei der Messung von Dampfdrücken usw. 27, 331
- *Metzner, P., Ueber durch rotierende lineare Körper hervorgerufene Flüssigkeitsströmungen. 27, 326
- Mewes, W. C., Beiträge aus der Praxis der Schwimmverfahren. 28, *136, R. 184
- *Meyer, A., Die Plasmabewegung, verursacht durch eine geordnete Wärmebewegung von Molekülen. 28, 133
- Meyer, E., Die Aktivglykoside von Digitalisblättern verschiedener Abstammung usw. R. 27, 95
- Neues zum Bromöldruckverfahren: Der Quellraster. R. 27, 264
- J., Ueber kolloides Selen. R. 27, 200
- Ueber die Dicke der an einer Gefäßwand adhären den Flüssigkeitsschicht. R. 28, 177
- L., Wasserdicht- und Weichmachen von Textilstoffen. R. 27, 265
- *Michaëlis, L., Theoretische Untersuchungen über den Dissoziationszustand. II. 27, 328
- Ueber die Analyse des CO_2 -Gleichgewichts im Blute nach H. Straub und K. Meyer. R. 28, 43
- Die Bedeutung der Magensalzsäure. 28, R. 180, *298
- *— u. A. Gyemant, Die Bestimmung der Wasserstoffzahl durch Indikatoren. 28, 296
- u. P. Rona, Die Adsorbierbarkeit der oberflächenaktiven Stoffe durch verschiedene Adsorbentien, sowie ein Versuch zur Systematik der Adsorptionserscheinungen. R. 27, 258, *328
- u. A. v. Szent-Györgyi, Der Einfluß der Salze auf das Fällungsoptimum des Kaseins. R. 28, 42
- Micksch, K., Die Anwendung der Kälte in der Leim- und Gelatine-Industrie. R. 27, 43
- *— Wie arbeitet ein Schnellfilter? 28, 142
- *Miers, H. A., Aenderung des Refraktionsindizes. 27, 331
- Miethe, A., Haltbare Silberspiegel für astronomische und andere optische Zwecke. R. 27, 46
- *Minssen, H., Untersuchungen über das Bindungsvermögen der Torfstreu für Stickstoff in Form von Jauche bzw. Ammoniak. 27, 332
- Mitscherlich, A., Herstellung von Papierleim. R. 27, 265
- *Möbius, M., Ueber die Größe der Chloroplasten. 28, 298
- Möhlau, R., Phenole als Beizenfarbstoffe. R. 27, 264
- Moeller, W., Die Adsorption des Formaldehyds durch Tierkohle. O. 28, 127
- *— Die Aldehydgerbung. 28, 138
- *— Die Aldehydgerbung. Das gerbereichemische Verhalten der Sulfogruppe künstlicher Gerbstoffe. 28, 301
- *— Die Beziehungen zwischen Hydrolyse und Adsorption. 28, 293
- Moeller, W., Gerinnungserscheinungen in Gelatine-Chlornatriumlösungen. O. 28, 281
- *— Die Mineralgerbung. III. Die Vorgänge bei der Gerbung. 28, 301
- *— Die Sämschgerbung. IV. 28, 138
- *— Der proteolytische Faktor in der Gerbstoffanalyse. 28, 301
- *— Untersuchungen über Gerbvorgänge. 28, 301
- *— Verhalten und Bestimmung freier Schwefelsäure im Leder. II. 28, 301
- *Moesveld, A. L. Th., Verzögerte Kristallisation übersättigter Lösungen. 27, 328
- *Mohs, K., Ueber das Humphries'sche Verfahren. Eine kolloidchemische Studie. 28, 141
- *Mohs, K., Ueber die Backfähigkeit der Mehle. 28, 303
- *Mona, A., u. E. Spiegel, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XXIII. Das Acidalbumin. 27, 330
- *Mond, R. L., u. Ch. Heberlein, Die Chemie der Burgundmischung. 27, 330
- *Moore, B., u. T. A. Webster, Studien über Photosynthese bei Frischwasseralgen. 28, 133
- *Mork, H. S., Die Chemie der Zellulose und ihre wichtigen industriellen Anwendungen. 28, 139
- *Morosow, N. I., Eine Skizze, die Entwicklung der Kolloidlehre in den letzten zwölf Jahren. 28, 296
- *Morrell, R. S., Anwendung der Katalyse auf die Oxydation der Oele. 28, 303
- *Mościcki, J., u. K. Kling, Ueber wässrige Oel-emulsionen und ihre Trennung. 28, 140
- *— Ueber neue technische Methoden zur Trennung von wasserhaltigen Oel emulsionen. 28, 304
- Moser, L., u. Kittl, Die chemische Analyse mit Membranfiltern. 27, *331; 28, R. 190, *296
- *Mueller, I., Löslichkeit von Kupferoxydhydrat in Natron und Kali. 27, 328
- *Müller, Askan, Ueber künstliches Schäumen zur Beförderung des Saftumlaufes in Verdampfapparaten und die dazu erforderliche Einrichtung. 28, 140
- *— A., Ueber das Schäumen der Säfte und dessen Verhütung. 28, 142
- *— Ueber die Zusammensetzung der Schilammkuchen usw. 28, 303
- *— Ch., Kolloidwasser, scheinbarer und wirklicher Saftgehalt und Mischungskoeffizient. 28, 141
- *— E., Ueber die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in starker Natronlauge. 28, 293
- E., u. A. Riedel, Ueber den Einfluß verschiedener Metalle auf die Zersetzung des Natriumamalgams durch Wasser. R. 27, 259
- F., Verfahren zum Beschweren von Seide mittels Hämatoxylin. R. 27, 41
- *— W., Verfahren zur Reinigung von Suspensionen und Kolloiden durch Dialyse. 28, 296
- Mukherjee, J. N., Ursprung der Ladung eines Kolloidteilchens und die Neutralisation derselben durch Elektrolyte. O. 28, 233
- *— Die Koagulation der Metallsulfidhydrosole. II. 28, 293
- *— u. B. C. Papaconstantinou, Koagulation von Goldhydrosohlen durch Elektrolyte. 28, 293
- Mumford, R. W., Verfahren zur Fabrikation von Leim u. dgl. R. 27, 264
- *Mutscheller, A., Kolloide Adsorption. 28, 293
- *Nacken, R., Ueber die beim Erhitzen von Zementrohrehlen vor sich gehenden Reaktionen. 28, 137
- Naefe, E., Appretieren und Wasserdichten von Geweben. R. 27, 265

- *Nagel, Zur Untersuchung stärkehaltiger Kleister und Leime. 28, 139
- *Nathan, E., Ueber das Verhalten experimentell Wassermann-positiv gemachter Sera gegenüber der Ausflockungsreaktion, sowie über die Struktur des Syphiliserums. 28, 135
- Nathansohn, Neue Ergebnisse über die Rolle der Schutzkolloide bei der Naßaufbereitung. 28, *136, R. 184
- *— Verfahren zur Vorbereitung von Suspensionen für die Aufbereitung. 28, 304
- u. H. Freundlich, Ueber die Lichtempfindlichkeit des Arentrisulfidsols. O. 28, 258
- Naumann, E., Mikrotechnische Notizen. VIII — IX. R. 27, 139
- Einfache Methode zum Studium des Nanoplanktonlebens des Süßwassers. R. 27, 139
- Nachweisen gewisser Gallertstrukturen bei Algen mit gewöhnlichen Farbstoffen. R. 27, 139
- *Neil Mc Arthur, D., u. A. W. Stewart, Ein neues photographisches Phänomen. 28, 137
- *Nelson, J. M., u. W. C. Vosburgh, Die kinetischen Energien der Invertasewirkung. 28, 298
- *Neuberg, C., Die physikalisch-chemische Betrachtung der Gärungsvorgänge. 28, 133
- *— u. M. Ehrlich, Weiteres über die Beziehung der Aldehyde zur alkoholischen Gärung. 28, 133
- Ueber die Beziehungen der phytochemisch reduzierbaren Substanzen zum Vorgange der alkoholischen Gärung und über die Natur der Aktivatorwirkung. R. 27, 267
- *— u. E. Reinthur, Die milchsäuren Alkalien als Glyzerinersatz. 28, 303
- *Neukirch, P., Studien über die Sachs-Georgische Ausflockungsreaktion. 28, 135
- *Neumann, M. P., Zur Kolloidchemie des Brotes. 28, 141
- *— R. O., Die im Kriege 1914 — 1918 verwendeten und zur Verwendung empfohlenen Brote usw. 28, 141
- W., Intravenöse Einspritzungen von Kalziumchloraten bei Blutungen und Durchfällen. R. 28, 182
- -Spallert, K., Künstlich erhaltene Zinnsäurekristalle. R. 28, 307
- *Neuschloß, S. M., Die kolloidchemische Bedeutung des physiologischen Ionenantagonismus und der äquilibrierten Salzlösungen. 28, 133
- *— Untersuchungen über den Einfluß der Neutralsalze auf die Fermentwirkung. 28, 133
- Untersuchungen über antagonistische Wirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung. O. 27, 292
- *Nietz, A., u. K. Huse, Die Erzeugung von Sepiatönen durch direkte Tönung. 28, 137
- Nieuwenburg, C. J. van, Quantitative Untersuchungen über den Angriff von Natriumhydroxyd auf resistentes Glas. R. 27, 333
- *Niggli, P., Beziehungen zwischen Wachstumsformen und Struktur der Kristalle. 27, 332
- *Nirenstein, Ed., Ueber das Wesen der Vitalfärbung. 28, 133
- *Nitzsche, H., Baulehmprüfung. 28, 301
- Nöhring, R., Ein therapeutisch wirksames Präparat aus der Galle. R. 27, 95
- Nord, F. F., Ueber katalytische Hydrierung von Cholesterin und Cholesterylen. R. 27, 266
- Untersuchungen über die katalytische Reduktion von Fetten mit Palladium. R. 27, 334
- Norgaard, A., Ueber die Pepsinbestimmung in achylischen Probemahlzeiten usw. R. 28, 180
- *Norgaard, A., Ueber den Pepsingehalt des filtrierten und unfiltrierten Mageninhalts. 28, 298
- *— Ueber die Pepsinbestimmung in achylischen Probemahlzeiten usw. 28, 299
- *Northrop, J. H., Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Pepsinverdauung von Eiweißkörpern. 28, 298
- *— Der Einfluß der Konzentration des Substrates auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Proteinen durch Pepsin. 28, 298
- *— Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Inaktivierung von Pepsinlösungen. 28, 298
- *— Die Wirkung der Konzentration des Enzyms auf die Verdauungsgeschwindigkeit von Proteinen durch Pepsin. 28, 298
- *Noyes, H. A., Bodenazidität — das Ergebnis chemischer Phänomene. 28, 297
- *Nuttall, W. H., Die befeuchtende Kraft und ihre Beziehung zur Industrie. 28, 139
- *— Das Netzungsvermögen und seine Beziehung zur Industrie. 28, 142
- Oberhoffer, P., u. W. Oertel, Die Rekristallisation des Eisens. R. 27, 333
- *Odén, S., Die automatisch registrierende Apparatur zur mechanischen Bodenanalyse und einige damit ausgeführte agrogeologische Untersuchungen. 27, 332
- Einwirkung von Kalk auf saure Humusböden. R. 27, 204
- Die Koagulation der Tone und die Schutzwirkung der Humussäure. R. 27, 204
- *— Die Struktur der Fällungen. Die Koagulation der Tone und die Schutzwirkung der Humussäure. 27, 330
- Synthesen einiger hochmolekularer Acylglukoside. Studien über hochmolekulare Körper. II. III. R. 27, 200
- *— u. A. Reuterskiöld, Die Einwirkung von Salzsäure auf Tone und Mineralkörner. Zur Frage der Azidität von Humusböden. 27, 332
- *Oefe, v., Vorschlag für eine neue Porzellanfarbe. 28, 137
- Oelschläger, E., Die Zähigkeit von Oelen. R. 27, 46
- *Oelze, F. W., Orthochromatische Mikrophotographie. 28, 301
- *Oliver, Ch. E., Flotation von Molybdänit. 28, 136
- *Oppenheimer, C., Ueber die Konservierung von Blut. 28, 141
- Ormandy, W. R., Adsorptionsversuche mit Tonarten. R. 28, 239
- Anwendungen der Kataphorese und Endosmose. R. 28, 239
- *— Die Filtration der Kolloide. 28, 296
- *Os, D. van, Die Wertbestimmung der Entfärbungskohle. 28, 141
- *Osborne, Th. B., u. A. J. Wakeman, unter Mitwirkung von Ch. S. Leavenworth u. O. L. Nolan. Die Eiweißstoffe grüner Blätter. I. Spinatblätter. 28, 133
- Ostwald, O., u. P. Wolski, Beiträge zur Dispersoid- und Kolloidchemie des Gipses. O. 27, 78
- *— Wo., Zur physikalisch-chemischen Betrachtung der Gärungsvorgänge. 28, 135
- Kleines Praktikum der Kolloidchemie. B. 27, 95
- Physikalisch-chemische Bemerkungen zu Neuberg's Gärungstheorie. R. 27, 267
- u. H. Lüers, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes. V. Die kolloide Quellung des Weizenklebers. O. 27, 34

- Ostwald, Wo., u. P. Wolski, Ein Beitrag zur Dispersoidanalyse nichtwässriger Systeme. O. 28, 228
- *Osugi, S., u. T. Uetsuki, Untersuchungen über die Azidität des Sauermineralbodens. 27, 332
- Ouwelen, J., Ueber den Einfluß von Serum auf die Phagozytose von Kohle und Amylum. R. 27, 261
- *Paal, C., Ueber kolloides Kupferoxydul. 28, 294
- *Pagliani, St., Ueber die Kompressibilität und Viskosität des Wassers und seiner Lösungen und über seine Polymerisation. 27, 328
- Paranjé, A. S., Vergleichende Versuche über die Resorptions-Geschwindigkeit von Digitalispräparaten aus den Lymphsäcken des Frosches. R. 27, 205
- Parkert, O., Klebmittel für verschiedene Stoffe. R. 27, 333
- *Parsons, T. R., Azidose in Krankheitszuständen. 28, 135
- Partington, J. R., Die Oxydation der Kohle. R. 27, 204
- *Paschall, B. S., Verbindung der Prinzipien der Chemie mit den Immunitätsgesetzen bei der Behandlung der Tuberkulose. 28, 135
- Paschke, F., Ueber Strohlinin. 28, 133, *302
- Passow, H., u. M. Schönberg, Einfluß verdünnter Sulfatlösungen auf die Raumbeständigkeit verschiedener Zementarten. R. 27, 263
- *Paternò, E., u. A. Mazzucchelli, Ueber Erscheinungen, welche das Mischen von Flüssigkeiten begleiten. 27, 328
- *Patten, H. E., u. A. J. Johnson, Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Verflüssigung der Gelatine. 28, 294
- u. T. O. Kellems, Azidität von Lösungen asche-freier und käuflicher Gelatine. 28, 294
- Patzschke, W., u. K. Jaudas, Ueber die hämolytische Wirkung der Kohlensäure und ihrer Salze auf Blutkörperchen, die mit Seife und gallensauren Salzen imprägniert sind. R. 27, 262
- Pauli, Wo., Der allgemeine Bauplan der Kolloide. O. 28, 49
- Kolloidchemie der Eiweißkörper. 1. Hälfte. B. 27, 140
- *Peachey, S. J., Ein neues Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk. 28, 138
- u. A. Skipsey, Neuer Vulkanisationsprozeß. 28, 302
- Pearce, J. A., Flotation verglichen mit der Zyanidbehandlung. R. 28, 184
- *Pech, J. L., Potentialdifferenzen in der Biologie. 28, 133
- Penrose, C. u. J. D., Vegetabilische Kohle. R. 27, 269
- *Perdue, E. M., Neue Gesichtspunkte zur Ursache der bösartigen Geschwülste. 28, 299
- Perrot, G. St. J., u. R. Thiessen, Kohlenschwarz. R. 28, 47, *137
- *Peters, E., Ueber die Potenzierung der Kokainwirkung durch Zusatz von Kaliumsulfat. 28, 299
- Pfenger, M., Beitrag zur Untersuchung von Gummiarabikum. R. 27, 43
- *Pfund, A. H., Die Farben der Perlmutter. 28, 137
- Die Deckkraft weißer Pigmente und Farben. 28, 137
- H., Ein Cryptometer. R. 28, 43
- *Phalen, W. C., Die Vorbehandlung von Fullererde. 28, 142
- *Pickles, A., Wirkung von Druck auf Gasadsorption. 27, 328
- *Piettre, M., u. A. Vila, Die Trennung der Serum-eiweißkörper. 28, 296
- *Pietrkowsky, G., Zur Elektrolytkombination der Ringerlösung. 28, 133
- *Pinkus, A., Die physikalische Chemie im Jahre 1918. 27, 329
- Piorkowski, Die Ausnutzung der Algen und Flechten für pharmazeutische Zwecke. R. 27, 95
- Plahl, W., Zum Nachweis der Oxalate in Pflanzengewebe. R. 28, 191
- Plank, R., Ueber den Einfluß der Gefriereschwindigkeit auf die histologischen Veränderungen tierischer Gewebe. R. 28, 191
- Platzmann, C., Ueber porösen Zement. R. 28, 184
- Ueber Anhydrit und seine mörtelbildenden Eigenschaften. 28, 301
- *Plauson, H., Ein neues großtechnisches Verfahren zur Darstellung von kolloiden Dispersionen usw. 27, 331
- Plaut, F., Untersuchungen über die Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen im Zitratblut bei Nerven- und Geisteskrankheiten. R. 27, 262; 28, *135
- *Plimmer, R. H. A., Organische und biochemische praktische Chemie. 27, 329
- Plötz, W., Vergleichende Untersuchungen über die hämolytische Wirkung einiger Chloride des Methans, Aethans und Aethylens. R. 28, 47
- Plöth, O. v., Der Einfluß kolloider Metallösungen nach Uebertragung des Pilzmyzels aus verschiedenen Nährsubstraten. R. 28, 182
- Einfluß kolloider Metallösungen auf niedere Organismen. R. 28, 182, *298
- * — Der Einfluß der kolloiden Metallösungen nach Uebertragung des Pilzmyzels aus verschiedenen Nährsubstraten. 28, 298
- Plotnikow, J., Allgemeine Photochemie. B. 28, 310
- Pohle, H., u. F. Weigert, Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften disperser Systeme. II. Die Bedeutung der amikroskopischen Phase. O. 28, 153
- *Polányi, M., Ueber absolute Absättigung der zwischen Atomen und Molekülen wirkenden Anziehungskräfte. 27, 328
- Studien über Leitfähigkeitserniedrigung und Adsorption durch lyophile Kolloide. *27, 330; R. 28, 42
- Neues über Adsorption und Ursache der Adsorptionskräfte. R. 28, 304
- Pollmann, W., Kolloides Harz. 28, R. 188, *303
- Pomeranz, H., Die Bedeutung des Montanwachses für die Schmiermitteltechnik. R. 27, 334
- * — Die Pigmentfarben im Druck. 28, 137
- * — Ueber ergebnislose Versuche. 28, 138
- Ueber Emulsionen. 28, *140, R. 188
- Porritt, B. D., Einfluß von Licht und Sauerstoff auf Kautschuk. R. 28, 232, *302
- *Porter, A. W., Die Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten mit wachsender Konzentration. 27, 328
- Erscheinungen der Kataphorese und Endosmose. R. 28, 239
- Posnjak, E., u. H. E. Merwin, Die hydratisierten Eisenoxye. *27, 330; R. 28, 44
- *Poulton, E. P., Azidose in Krankheitszuständen. 28, 135
- *Pozerski, E., Ueber das Verflüssigungs- und Fällungsvermögen des Papains. 28, 133
- Praetorius, G., Pyelographie mit kolloidem Jodsilber („Pyelon“). R. 28, 47

- *Prandtl, W., u. J. Rauchenberger, Ueber die Trennung der seltenen Erden durch basische Fällung. 27, 328
- *Pratolongo, U., Physikalisch-chemische Studien über die Bodenart. Die Funktion der Kolloide im Erdboden. 27, 332
- Pribram, H., u. G. Herrnheiser, Zur Kenntnis der adlyalsablen Bestandteile des Menschenharns. R. 28, 180, *298
- Pringsheim, E. G., Ueber die gegenseitige Schädigung und Förderung von Bakterien. R. 28, 191
- Die Polysaccharide. B. 27, 335
- Prior, E., Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels. R. 27, 46
- *Procopiu, St., Doppelbrechung und Dichroismus des Chlorammoniumdampfes im elektrischen Felde. 27, 330
- *— Metallschichten von minimaler Dicke, durch ihre elektromotorische Kraft gemessen. 27, 326
- *Procter, H. R., Kolloidchemie der Gerberei. 28, 138
- Versuche über die Oberflächenspannungserniedrigung sulfurierter Oele. R. 28, 209
- Relative Vorzüge der „Schwamm“-Theorie der Gele und Theorie der „festen Lösung“. R. 28, 213
- Putter, E., Untersuchungen über das kapillare Steigvermögen der Bakterien in Filtrierpapier. R. 27, 205; 28, *135
- *Quartaroli, A., Einige Bemerkungen über die Arbeiten von Bragg und das Gesetz der bestimmten Proportionen. 28, 291
- Qvist, W., Ueber Zellstofftitrieren. R. 27, 265
- *Rabe, F., Ueber verfälschten Liquor Aluminii acetic. 28, 141
- *— Kenntnis und Zusammensetzung des Ormicets. 28, 303
- *Raber, O. L., Die antagonistische Wirkung der Anionen. 28, 298
- *— Eine quantitative Untersuchung der Wirkung von Anionen auf die Durchlässigkeit von Pflanzenzellen. 28, 298
- Rabow, S., Uebersicht über die im Laufe des Jahres 1918 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten. R. 27, 95
- Radel, E., Einwirkung des Lichtes auf feuchtes Chlorgas. R. 28, 305
- Ragg, M., Betrachtungen über den Einfluß farbigen Lichtes auf das Trocknen von Lacken. R. 27, 92
- Bauxit als Körperfarbe. R. 27, 205
- Ramann, E., u. H. Junk, Basenaustausch der Silikate. R. 28, 178
- *Rankin, G. A., Das Abbinden und Erhärten des Portlandzementes. 28, 137
- Rankine, A. O., Geschwindigkeitsmessung der Viskositätszunahme in Gelatinelösungen. R. 28, 218
- Ransome, F. L., Die Kupferlagerstätten von Ray und Miami, Arizona. R. 27, 260
- Rapp, Ueber eine neue, für die Praxis ausgearbeitete Methode zur Gehaltsbestimmung der Alkaloide des Arzneibuches, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung von Morphin im Opium und dessen Präparaten. R. 27, 137; 28, *141
- *— Das Münchener Extraktionsverfahren zur Gehaltsbestimmung der Alkaloide in Drogen und deren Präparaten. 28, 303
- Rasser, E. O., Fortschritte in der Lederfärberei. R. 27, 264
- *Rasser, E. O., Der Seifenwaschprozeß. 28, 303
- *— Verwertung wichtiger Abfallstoffe. 28, 304
- *Raybaud, L., Ueber ein Gummiharz der Euphorbia tirucalli. 28, 303
- *Rayleigh, Lichtzerstreuung durch Molekularresonanz. 27, 326
- *— Lord †, Periodische Fällungen. 27, 330; R. 28, 42
- Rayner, E. H., Wirkung des Lichtes auf Ebonit. R. 28, 233
- *Rawdon, H. S., Interkristallinischer Bruch von Blei. 28, 136
- *Reckitt and Sons, Ltd., u. C. H. Hardy, Hull. Herstellung von Reisstärke. 28, 303
- *Recoura, A., Ueber eine neue komplexe Form des Chromsulfats. 27, 328
- *— Ueber die Konstitution des komplexen graulila Chromsulfats. 28, 294
- Rector, Th. M., Lipolytische Enzyme in Olivenöl. R. 28, 188
- Redonnet, T. A., Beiträge zur Theorie der Narkose. R. 27, 261
- Reed, E. O., Eine Methode zur Bestimmung des Absorptionsvermögens von Papier. R. 27, 43
- Reichinstein, D., Ein elektrolytischer Stromverstärkungseffekt usw. R. 28, 177
- Reiner, L., Zur Theorie des Gerbungsvorganges verdünnter Gelatinegele mit Formaldehyd. O. 27, 195
- L. Dede u. H. Bechhold, Dreiphasige Emulsionen. O. 28, 6
- Reinheimer, S., Der Diorit von Busch bei Lindenfels im Odenwald. R. 27, 261
- Reis, A., Die chemische Deutung des Kristallgitters. R. 28, 177
- O. M., Ueber Blasenbildung in Gesteinen und über Achatbildung. R. 28, 44
- Einzelheiten über Bau und Entstehung von Enhydros, Kalzitachat und Achat. R. 28, 306
- *— Ueber die Rolle des Vaterits und gallertigen Kalkkarbonats bei der diagenetischen Erhärtung der Sedimentkalke. 28, 297
- *Reiter, H., u. F. Meyer, Untersuchungen über die Grundlagen des Bolus alba-Verfahrens. 28, 299
- Reitstötter, Jos., Die Goldzahl elektrolytischer Eiweißfraktionen von normalen und Immun-Seren und deren sensibilisierende Wirkung auf Suspensionskolloide. O. 28, 20
- J., Kolloide Metalle, technische Herstellung und Verwendung. R. 28, 182
- Zur Koagulationsgeschwindigkeit von Kongorubinhydrosolen in Gegenwart von Harnstoff und Rohrzucker. O. 28, 268
- *— Kolloide Metalle, ihre technische Herstellung und Verwendung. 28, 292
- Reko, V. A., Neuere plastische Massen. R. 28, 187
- *Renaux, E., Mitreißen des aktiven Prinzips der Bordet-Wassermann'schen Reaktion durch die gefällten Globuline. 28, 299
- Rengade, E., Ueber die Wirkung von Eisenoxyd auf Silikatziegel. R. 27, 263
- Renger-Patzsch, R., Ueber Herstellungsmethoden von mikroskopisch feinen Lineaturen und Rastern auf Glas. R. 28, 185
- *Renqvist, Y., Der Schwellenwert des Geschmackreizes bei einigen homologen und isomeren Verbindungen. 28, 134
- *— Ueber den Geschmack. 28, 134
- *Rennwick, F. F., Photographische Bilder, sichtbare und unsichtbare. 28, 301

- *Renz, C., Lichtreaktionen mit Cerdioxyd. 27, 331
 — Zur Photochemie des Thallochlorids. 28, 137
- Report, R., Wirkungen des Lichtes auf nicht vulkanisierten Kautschuk. R. 23, 186
- *Repony, D., Entfernung der Lösungsmittel von getauchten Kautschukwaren. 28, 139
- Rettig, F., Die elektrische Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen und ihr Verhalten bei der Umwandlung der Gelatine. O. 27, 165
- *Reychler, A., Studien über die Lösungen. 27, 328
 — Die Einwirkung von Wasser auf Wolle. 28, 302
- *Rhodin, J. G. A., Ist das Abbinden des Zementes vorwiegend ein physikalischer oder ein chemischer Vorgang? 28, 137
- *Richards, T. W., u. J. W. Shipley, Ueber die Dielektrizitätskonstanten der typischen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, Cyclohexan, Cyclohexanon und Cyclohexanol. 27, 326
- Richardson, C., Gilsonit und Grahamit: Der Erfolg einer Petroleum-Metamorphose in besonderer Umgebung. R. 27, 204
- *Rideal, E. K., Katalytische Hydrogenierung mit geschützten Hydrosolen. 27, 328
 — Versuche an Kieselgelen. R. 28, 218
 — u. H. S. Taylor, Katalyse in Theorie und Praxis. 27, 328
- *Rie, E., Einfluß der Oberflächenspannung auf Schmelzen und Gefrieren. 28, 292
- *Riedel, R., Kann die parenterale Zufuhr des Kaseins auf Grund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften eine besonders starke Proteinkörperwirkung hervorrufen? 28, 135
- Rinoldi, L., Wirkung und Vorteil der Verwendung von Leim beim Waschen und Färben der Wolle. R. 28, 309
- *Riquoir, G., Kolloide Komplexe und Sera. 28, 135
- *Ritchie, E. J., Temperaturkontrolle beim Schlichten. 28, 138
- *Rocasolano, G. de, Ueber das Altern kolloider Katalysatoren [Platin, Palladium]. 28, 294
- Robertson, R., Nitrozellulose. O. 28, 219
- *Robie, Ed. H., Die Verwendung von Naphthylamin und Xylidin bei der Flotation. 28, 136
- *Rodriguez, B., Bemerkung über die Mastixgummi-reaktion. 28, 135
- *Roeder, G., Zur Bestimmung der Farbentiefe opalisierender Würzen. 28, 140
 — H., Ein weiterer Vorschlag zu Versuchen über die Lockerung von Brot- und Backwaren. 28, 303
- *Röderer, W. R., Die Jodzähl von Mineralölprodukten. 28, 303
- Rogoff, J. M., Der Uebergang der inneren Sekretion der Schilddrüse ins Blut. R. 27, 202
- Rohde, K., Untersuchungen über den Einfluß der freien H-Ionen im Innern lebender Zellen auf die vitale Färbung. R. 28, 191
 — Zur Physiologie der Aufnahme und Ausscheidung saurer und basischer Farbstoffe durch die Nieren. 28, 298
- Rohonyi, H., Das Problem der Azidose usw. R. 28, 180
- *Rona, P., Diffusionsgröße und Ionenbeweglichkeit des Kobalt- und Nickelions. 28, 292
 — u. P. György, Untersuchungen über Sedimentierung. 27, 331; R. 28, 177
- *Rona, P., u. P. György, Ueber die Einwirkung von Elektrolyten auf die Rizin-Hämaggglutination. 28, 135
 — — Zur Kenntnis der Urease. 28, 128, 298, R. 180
 — u. L. Michaelis, Das Adsorptionsvermögen der Zellulose. 27, 328; R. 28, 94
- Roon, L., u. R. E. Oesper, Beitrag zur Theorie der Emulsionierung auf Grund pharmazeutischer Praxis. 28, 141
- Ropp, Eine praktische Methode zur Gehaltsbestimmung der Alkaloide. R. 28, 190
- Rosenmund, K. W., u. F. Zetzsche, Ueber die katalytische Wirkung organischer Halogenverbindungen. R. 28, 43
- *Rothe, O., Herstellung mikroskopischer Bleibäume. 27, 332
- *Rother, F., Ein Versuch zur Demonstration des Rayleigh'schen Gesetzes. 27, 331
- *Rothlin, E., Viskosimetrische Studien über den Einfluß der Temperatur auf den Strömungswiderstand des Blutes und dessen Komponenten. 28, 134
 — Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungsweise einiger chemischer, vasotonischer Substanzen organischer Natur auf überlebende Gefäße. R. 28, 180
- *Rothmund, V., u. G. Kornfeld, Bemerkung zur Abhandlung von A. Günther-Schulze über das Leitvermögen von Permutitgemischen. 27, 332
- *Rubehn, M., Die Kartoffelstärkegewinnung durch Stärkeabziehverfahren. 28, 141
- *Rubinstein, H., Untersuchungen über Beziehungen zwischen Schwermelzbarkeit und Plastizität der Tone usw. 28, 137
- *Rudeloff, M., Untersuchungen von Tischlerleim. 28, 139
- Rübencamp, R., Leinöl und sein Kriegersatz in den graphischen Gewerben. R. 27, 266
- *Rumpf, E., Ueber die Polarisation in der Geißlerentladung. 27, 326
- Runge, W., Ueber die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen bei Gesunden und Geisteskranken. 28, R. 47, *300
- *Rupert, F. F., Die Wirkung der Oberflächenoxydation auf metallische Katalysatoren. 27, 328
- Rupp, E., Zur Ordinationsweise organischer Quecksilberverbindungen. R. 27, 137
- *Ruppel, W. G., Das Verhalten von Eiweiß und Antitoxin gegenüber dem elektrischen Strom und die Isolierung von reinem antitoxischen Eiweiß aus Diphtherieserum auf elektroosmotischem Wege. 28, 135
- Rusznayak, S., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Körperflüssigkeiten. R. 28, 305
- Ryd, S., Ueber die Löslichkeit des Kaseins in verdünnten Kochsalzlösungen usw. R. 27, 259
- Saalfeld, Perkaglyzerinsalben. R. 27, 137
- *Sachs, H., Zur Frage der Proteinkörpertherapie. 28, 135
 — u. W. Georgi, Beiträge zur Serodiagnostik der Syphilis mittelst Ausflockung durch cholesterinierte Extrakte. 28, 135
 — Th., Lotionale. R. 27, 95
- Sachse, H., Wetterfester farbiger Putzmörtel. R. 27, 263
- *— H. E., Leukolith, ein Mörtelbildner aus Anhydrit. 28, 301
- *Salén, E., Ultramikroskopische Untersuchungen über Stromata. 28, 298

- Salkowski, E., Ueber die Benzolderivate im Glutin usw. R. 28, 189
- *— Ueber die antiseptische Wirkung einiger Chlor-derivate des Methans, Aethans und Aethylens. 28, 300
- *Salmon, C. S., Direkte experimentelle Bestimmung der Konzentration von Kalium- und Natriumionen in Seifenlösungen und Gelen. 28, 294
- Samaan, K., Experimentelle Untersuchung über Samen von Strophantus Kombe. R. 27, 268
- Sammet, C. F., Relative Viskosität der Oele bei Zimmertemperatur. R. 27, 92
- *Sammis, J. L., Eine Verbesserung bei der Kaseindarstellung. 28, 139
- Sartorius, Th., Herstellung geschmackloser Pulver aus schlecht schmeckenden Arzneimitteln, z. B. Chininsalzen. R. 27, 137
- *Sauvageau, C., Ueber Agar liefernde einheimische Florideen. 28, 302
- *Scala, A., Die Bindung der Mineralsalze an die organischen Kolloide und der Zustand derselben in einigen Gewächsen. 28, 298
- *— Die Lösung von Blei im Trinkwasser. 28, 304
- Schaum, K., u. H. Lang, Ueber die Farbe von Photochlorid und von kolloidem Silber. I. O. 28, 243
- *Scheer, K., Untersuchungen über die Sachs-Georgi'sche Reaktion mit Milch luetischer Frauen. 28, 300
- Scheermesser, Ueber eine neue Herstellungsmethode reiner, hochmolekularer Eiweißabbauprodukte. R. 27, 262
- *Scheffler, L., A. Sartory u. P. Pellissier, Ueber die Anwendung des Natriumsilikats zu intravenösen Injektionen. 28, 300
- Schenk, D., Ueber Aether pro narcosi. R. 27, 137
- *Scherer, P., Das Kasein. Dessen Zusammensetzung, Eigenschaften, Herstellung und Verwertung. 28, 139
- *Scheringa, K., Ueber das Absorptionsvermögen verschiedener Kohlearten. 27, 329
- *— Die Adsorption von Zellulose und Stärke. 28, 294
- *— Die Adsorption des Kupfersulfids. 28, 296
- *Schidowitz, P., u. H. A. Goldsbrough, Studien über die Vulkanisation. Zugfestigkeitskurve und deren Natur. 28, 139
- Schiffner, C., Ueber einige Neuerungen in der Bekämpfung des Hüttenrauches. R. 28, 190
- Schilow, N., u. L. Lepin, Adsorption als Molekularerscheinung. *27, 329; R. 28, 93
- Schimetschek, L., Der Tonungsprozeß im Lichte der neuesten Forschungen. R. 28, 308
- Schleich, C. L., Das Problem des Todes. B. 28, 48
- Schleier, J., Der Energieverbrauch in der Blutbahn. R. 28, 45
- Schlick, W., Vom Körnigwerden farbloser Streich- und Spritzlacke beim Auftrocknen. R. 28, 189
- *— Vom Kochen und Trocknen des Holzöls. 28, 303
- Schlinck, J., Emulgieren von Fetten für Nährmittel. R. 28, 190
- Schmatolla, O., Wiederherstellung trocken gewordener Kautschukpflaster. R. 27, 268
- *— Liquor Aluminii formicici und Ormicet. 28, 303
- *Schmauß, A., Die Chemie des Nebels, der Wolken und des Regens. 27, 332
- Schmerz, H., u. F. Wischo, Untersuchungen über die blutgerinnungsfördernde Wirkung der Gelatine bzw. der Kalziumsalze. R. 28, 47
- Schmid, G., Zur Kenntnis der Oszillarienbewegung. R. 27, 139
- Schmidt, G., Die großtechnische Ultrafiltration. R. 28, 178
- H., Das Weltbild der Relativitätstheorie. R. 27, 236
- *— u. R. Pott, Erfahrungen mit der dritten Abänderung (D. M.) der Meinicke'schen Ausflockungsprobe. 28, 135
- *Schmitt, G., Die großtechnische Ultrafiltration. 27, 331
- Schmitz, F., Untersuchungen über die Gesetzmäßigkeit der chemischen Einflüsse der Gase auf Eisen und seine Verbindungen mit Nichtmetallen bei höheren Temperaturen. R. 27, 333
- Schnabel, A., Verteilung der China-Alkaloide im Blute. R. 28, 182
- Schneider, M., u. H. Lüers, Zur Messung der Solvation (Quellung) in Kolloiden. O. 28, 1.
- — Zur Viskositäts-Konzentrationsfunktion polydisperser Systeme. O. 27, 273
- Schneiderhöhn, H., Mineralogische Beobachtungen in den Kupfer-, Blei-, Zink- und Vanadium-Lagerstätten des Otaviberglandes, D.-S.-W.-Afrika. R. 27, 261
- Schoch, E. P., Ozokerit vom Thrall-Oelfeld. R. 27, 334
- *Schönfeld, W., Die Ergebnisse der Sachs-Georgi'schen Ausflockungsreaktion bei Blut- und Liquoruntersuchungen. 28, 135
- *— Ueber die Mastixreaktion (Emanuels) und ihre Stellung zu anderen Reaktionen in der Rückenmarkslässigkeit. 28, 135
- *Schoop, M. U., 10 Jahre Metallspritz-Verfahren. 28, 300
- *Schott, E., Die Gewinnung von Kali bei der Zementfabrikation. 28, 137
- *Schoucroum, F., Stabile und instabile Kolloide. 28, 294
- Schranz, H., Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis der Schwimmvermögen. R. 28, 184
- Schrauth, W., Neue Lösemittel für die Fabrikation von Schuhcremes und Bohnermassen. R. 27, 92
- *Schreiber, Protargol in der Wundbehandlung. 28, 135
- *Schreiner, K., Zur Proteinkörpertherapie der Syphilis. 28, 300
- Schrott, P. v., Netzheliogravüre mit ätzfähiger Chromsilbergelatineübertragung auf Kupfer. R. 27, 40
- Schuhbauer, F., Zur physiologischen Wirkung der Kieselsäure. R. 28, 306
- *— Einwirkung der Kieselsäure auf den tierischen Organismus. 28, 298
- Schütze, W., Welche Eigenschaften soll ein gutes Backleinöl haben? R. 27, 266
- *Schulte, M. J., Die Goldzahl und ihre Bedeutung für die Prüfung der Gelatine. 28, 141
- *Schultz, G. W., u. T. Blackadder, Einige Beobachtungen zur Bestimmung des wahren Gerbwertes von Gerbstoffauszügen nach dem Verfahren von Wilson und Kern. 28, 301
- *Schulz, E. H., Ueber Seigerungen. 28, 136
- F., Die Abfallaugen und Abfallwässer der Erdölverarbeitung. R. 27, 92
- Schulze, P., Membran und Narkose. R. 28, 180
- *— Membran und Narkose. Leitfähigkeitsmessungen an narkotisierten Muskel- und Bindegewebsmembranen. 28, 298

- *Schurecht, H. G., Schlammversuche mit amerikanischen Kaolinen. 28, 301
- *Schwalbe, C. G., Chemische Vorgänge bei der Stoffmahlung im Holländer. 28, 139
- *— Die chemischen Eigenschaften der Holzzellstoffe. 28, 139
- Ueber Zellstoffschleime usw. R. 27, 265; 28, *139
- *— Zellstoffchemische Abhandlungen. 28, 302
- *— u. E. Becker, Zur Reinigung von Zellstoffen: Die Einwirkung der alkalischen Erden usw. 28, 139
- — Zur Kenntnis der Zellstoffschleime. R. 27, 265
- — Die chemische Zusammensetzung des Erlenholzes. R. 27, 265
- G., Verfahren zum Füllen von Seifen mit Pflanzenstoffen, wie Holzmehl u. dgl. R. 27, 92
- Schwarz, Rob., Studien über das Gel der Kieselsäure. *27, 331; O. 28, 77
- R., Ammoniumsilikat. R. 28, 47
- *— Die Bestimmung des Eisengehaltes in Eisenerzen mittelst Permanganat. 27, 331
- *— u. O. Liede, Ammoniumsilikat. IV. Eine neue Bildungsform der Kieselsäure. 28, 294
- u. B. Rolles, Die Bestimmung des Eisengehaltes in Eisenerzen mittelst Permanganat. R. 27, 260
- *— u. R. Soudard, Ammoniumsilikat. III. Die Ammoniumsilikatlösungen. 27, 331
- Schwarzbach, O., Zur Herstellung von Perlmutterglas. R. 28, 47
- *Schwedhelm, H., Die Berechnung der Zähigkeit von Mischungen zweier verschiedenen zäher Mineralöle aus der Zähigkeit ihrer Komponenten. 28, 140
- *— Die Zähigkeit von Ölen und anderen Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur. 28, 303
- Seel, E., K. Hils u. K. Reihling, Ueber Untersuchung und Beurteilung militärischer Ausrüstungsgegenstände aus Leder. R. 27, 42
- Seeliger, R., Elektrostatik aufsteigender Luftströme. R. 27, 198
- *Seidl, E., Vulkanisation und Depolymerisation. 28, 139
- Seixas-Palma, J. de, Eine elektive Färbungsmethode für Influenzabazillen. R. 27, 270
- Sekera, F., Periodische Niederschlagsbildung und Elektrolytfällung. O. 27, 28
- Kolloidchemie und Radiumforschung. O. 27, 145
- Ein einfaches Tyndall-Photometer für Koagulationsstudien. O. 28, 172
- Kolloidchemische Studie über die Keimwirkung. O. 28, 254
- *Selligreen, G., Ueber den Mahlungsprozeß im Holländer. 27, 331
- *Selvig, W. A., u. B. B. Kaplan, Hygroskopizität von Koks. 28, 297
- Serger, Die Möglichkeit der Wiedergewinnung des für bakteriologische Zwecke gebrauchten Agar-Agar. R. 27, 138
- Seyewetz, A., Die gebräuchlichen Methoden zum verschiedenfarbigen Tönen von silberhaltigen photographischen Papieren. R. 28, 308
- Shearer, C., Untersuchungen über die Wirkung von Elektrolyten auf Bakterien. R. 27, 202
- Wirkung von Elektrolyten auf die elektrische Leitfähigkeit der Bakterienzelle usw. R. 27, 203
- *Sheldon, H. H., Aktivierung von Holzkohle. 27, 329
- *Sheppard, S. E., Emulgierung durch Adsorption in der Oberfläche Öl-Wasser. 27, 331
- Neuer Trübungsmesser für Lösungen von Gelatine, Zellulose und Firnisse. *27, 331; R. 28, 43
- Sheppard, S. E., u. F. A. Ellioth, Die Runzelung der Gelatine. R. 27, 41
- *— u. G. Meyer, Chemische Induktion bei photographischer Entwicklung. 28, 137
- S. S. Sweet u. J. W. Scott jr., Die Gallertfestigkeit von Gelatinen und Leimen. R. 28, 186
- *— — Die Gelatinierungskraft von Gelatine und Leim. 28, 294
- *Sherman, H. C., J. D. Garard u. V. K. La Mer, Weitere Untersuchung der Reinigung von Pankreas-Amylase. 28, 296
- *— u. F. Walker, Der Einfluß von Asparaginsäure und Asparagin auf die Enzymhydrolyse der Stärke. 28, 140
- Sherrick, J. L., Oelfeldemulsionen. 28, *140, R. 188
- *Shipley, P. G., Die physiologische Bedeutung der Reaktion lebender Zellen auf vitale Benzidinfarbstofffärbung. 28, 298
- Sichel, F., u. G. Stern, Holzleim. R. 28, 309
- Sieenthal, C. E., Ursprung der Zink- und Bleilagerstätten des Joplinbezirks. R. 28, 95
- Sieber, R., Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie. B. 27, 48
- *Siemens & Halske A.-G., Verfahren zur elektrolitischen Raffination zinnhaltiger Legierungen. 28, 136
- *Simmersbach, B., Die Aufbereitung von Erzen nach dem Schwimmverfahren. 28, 304
- Simons, H., Zur Kenntnis der oberhessischen Basalt-eisensteine. R. 28, 44
- *Singh, B. K., Studien über Phototropie in Lösung. 28, 292
- Skerrett, R. G., Kolloide flüssige Kohle. R. 28, 187
- Skola, V., Carboraffin anstatt Blutkohle zu analytischen und Präparationszwecken. R. 27, 138
- Skopnik, A. v., Eisenerze zur Wasserstoffdarstellung. R. 27, 263
- Smaie u. Wladika, Direkte Ueberführung von Gerbrühen in wasserarme, pulverförmige Festextrakte. R. 27, 42
- *Smalley, O., Konstitution und Einfluß dendritischer Struktur in Legierungen. 28, 136
- Smith, C. R., Bestimmung der Gelatinierungskraft von Gelatine und Leim mit dem Polariskope. R. 28, 186, *294
- *— O. M., Die Koagulierung von Tonsuspensionen und Kieselsäure. 27, 331
- *Sollmann, T., Der Einfluß der Reaktion auf die Fällung von Eiweißstoffen durch Tannin. 28, 294
- *Sommer, H. H., u. E. B. Hart, Die Hitzegerinnung der Milch. 28, 298
- Sörensen, S. P. L., Proteinstudien. R. 28, 94
- *Spät, W., Untersuchungen über die oligodynamische Fernwirkung. 28, 135
- *Speedy, A., Das Erweichen plastischer Massen bestimmt mit dem Widerstandsmesser nach Widney und graphisch ausgedrückt. 27, 331
- *Spiethoff, B., Ueber den Einfluß von Serum auf die Toxizität von chemischen Mitteln und Eiweißkörpern. 28, 300
- Spitta, Weitere Untersuchungen über Wasserfilter. R. 27, 269
- *Splittgerber, A., Die neueren Forschungen über den Zusammenhang zwischen Kropf und Trinkwasser. 28, 300

- Sproxtton, F., Nicht wässerige kolloide Systeme mit besonderer Berücksichtigung der Nitrozellulose. O. 28, 225
- Spruit, C., Einfluß von Elektrolyten auf die Beweglichkeit von *Chlamydomonas variabilis* Dangeard. R. 27, 203
- *Staehling, Ch., Ueber die Radioaktivität des Urans. 27, 326
- *Staiger, G., Studien über Flockenhefen. 28, 303
- Starkenstein, E., Zur Pharmakologie des Kalziums. R. 28, 182
- *Staudinger, H., Ueber Polymerisation. 27, 329
- *Staszewski, W., Messungen von elektroosmotischen Spannungen in schlecht leitenden Flüssigkeiten. 28, 292
- Steckelmacher, S., Versuche mit vitaler Doppelfärbung. R. 27, 139
- Steigmann, A., Ueber einen neuen Ueberführungsapparat. O. 27, 37
- Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfats mit Hydrosulfit. O. 27, 249; O. 28, 29
- Ueber ein neues photographisches Entsilberungsverfahren. O. 28, 175
- *Stericker, W., Zusammensetzung von Wasserglaslösungen. 28, 294
- Stern, E., Ueber vegetabilische Holzleime. 28, *139, R. 189
- *— K., Ueber negative Osmosen und verwandte Erscheinungen. 27, 329
- *— Untersuchungen über Fluoreszenz und Zustand des Chlorophylls in lebenden Zellen. 28, 134
- *— F., u. F. Poensgen, Der Wert der Mastixreaktion unter den Kolloidreaktionen des Liquor cerebrospinalis. 28, 135
- Sterson, van, Porosität des vulkanisierten Gummis. R. 28, 186
- Steusing, Z., Ueber Herstellung des Peptons für bakteriologische Zwecke. R. 27, 270
- *Stevens, H. P., Die Natur der Vulkanisation. 1. Teil. Die Verbindung des Schwefels mit Kautschuk. 28, 139
- *— Aufbewahrung von vulkanisiertem Kautschuk. 28, 139
- Gelbildung von Vulkanisat in Benzol. R. 28, 218
- Aenderungen bei Kautschuksolen und Gelen durch Licht. R. 28, 219
- *Stiasny, Ed., Einige Bemerkungen über die Vorgänge bei der Einbadchromgerbung. 28, 301
- *— Ueber einige Probleme der gerbereichemischen Forschung. 28, 301
- *— Aufgaben eines Forschungsinstitutes für Lederindustrie. 28, 301
- Stich, C., Zur Injektionsgelatine und ihrer Viskosität. R. 27, 43
- Schutzkörper für flüssige Arzneizubereitungen. R. 27, 46
- Stiles, W., Das Eindringen von Elektrolyten in Gele. I. Das Eindringen von Natriumchlorid in Silbernitrat enthaltende Agar-Agargele. *27, 331; R. 28, 42
- u. F. Kidd, Die Geschwindigkeitsvergleiche der Absorption von verschiedenen Salzen durch Pflanzengewebe. R. 27, 203
- Stiny, J., Einige Beziehungen zwischen Kolloidchemie, Geologie und Technik. R. 28, 179, *292
- Stocker, H., Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an Wasser und wässrigen Salzlösungen. *27, 326, 329; R. 28, 93
- Stoelzner, W., Ueber Versuche, die Tuberkulose durch wachslösliche Stoffe zu beeinflussen. R. 28, 182
- *Storm van Leeuwen, W., u. J. W. Le Heux, Ueber den Zusammenhang zwischen Wirkung und Konzentration bei verschiedenen Arzneimitteln. 28, 300
- *Strachan, E. K., Die Stellung der physikalischen Chemie in der Untersuchung der Farbstoffe. 28, 301
- Straub, Die Wirkung der Digitaliskörper auf die Ionendurchlässigkeit der Zellkolloide. R. 28, 47
- H., u. K. Meier, Blutgasanalysen. R. 28, 180
- *— — Blutgasanalysen. Der Einfluß der Erdalkalien auf Hämoglobin und Zellkolloide. 28, 298
- *— W., Das Problem der physiologischen Salzlösung in Theorie und Praxis. 28, 134
- *Stromeyer, K., Edelsande. 28, 300
- Stübel, H., Ultramikroskopische Studien über Thrombozyten mit Blutgerinnung. R. 27, 140
- *Stutzer, O., Ueber einige auf Druck und Zerrung zurückzuführende Strukturen, Verbandsverhältnisse und Absonderungsformen von Kohle. 27, 332
- Süpfle, K., Ueber die oligodynamische Metallwirkung auf Bakterien. 28, *300, R. 307
- Süvern, K., Ueber Errolith. R. 27, 43
- *— Ueber neuere synthetische Gerbmittel. 28, 301
- *Svanberg, O., Ueber die Optimalbedingungen der Milchsäurebakterien vom Typus *Streptococcus lactis*. 28, 140
- Svedberg, Th., Ueber Größe und Empfindlichkeit der Körner in photographischen Emulsionen. R. 28, 185
- *Swensson, T., Untersuchungen über lichtelektrische Effekte bei Salzlösungen. 27, 326
- *Szent-Györgyi, A. v., Eine Methode zur experimentellen Prüfung der Molekulartheorie und der Avogadro-Loschmidt'schen Zahl. 27, 329
- Studien über Eiweißreaktionen. I., II. 28, *294, R. 305
- *— Physikalisch-chemische Betrachtungen über Agglutination, Infektion und Immunität. 28, 300
- Methode zur Prüfung der Molekulartheorie usw. R. 28, 305
- Wirkung der Elektrolyte auf das Serumalbumin. R. 28, 305
- *Tacke, Tagesfragen auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Erforschung und der landwirtschaftlichen Verwertung der Moore. 27, 332
- *— Br., Tagesfragen auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Erforschung und der landwirtschaftlichen Verwertung der Moore. 28, 297
- *Tadokoro, T., Kolloidchemische Forschungen über das Pflanzenplasma. 28, 134
- *— Ultraspektroskopische Untersuchungen über Blutserum. I. Die antagonistische Wirkung von Salz in Blutserum. 28, 134
- *— u. Y. Nakayama, Ultraspektroskopische Untersuchungen über Blutserum. II. Der Unterschied im kolloiden Zustand von Normal- und Immunserum. 28, 135
- Tafner, H., Das Quarzglas im keramischen Laboratorium. R. 27, 205
- *Taggart, A. F., Schlämmen. 28, 142
- *Tagliani, G., Neue Diastasepräparate und ihre Bedeutung für die Textilindustrie. 28, 302
- *Takahashi, E., Floridose, eine neue Zuckerart aus Algen. 28, 134

- *Takeda, M., Ueber die Schutzwirkung einiger organischer Substanzen auf Katalase in saurem Medium. 28, 298
- Tammann, G., Ueber Anlauffarben von Metallen. R. 27, 200
- Die Entstehung des muscheligen Bruches. R. 27, 204
- Ueber eine Methode zur Bestimmung der Abhängigkeit des Schmelzpunktes einer Kristalllamelle von ihrer Dicke. R. 27, 259, *329.
- *— Ueber eine farblose Form des Quecksilberjodids. 27, 329
- Ueber die Knallgaskatalyse durch Palladiummischkristalle. R. 28, 41
- *— Zur Deutung der Rekristallisation. 28, 292
- *— Ueber die Lichtwirkung auf schwer lösliche Oxyde in den Lösungen von Silbersalzen. 28, 301
- *Tatum, A. L., Eine Untersuchung über die Verteilung des Jods zwischen Zellen und Kolloid in der Schilddrüse. 28, 135
- *Taylor, H. S., Weitere Aufgaben der Kontaktkatalyse. 28, 292
- *— T. C., u. J. M. Nelson, Fett als Begleiter von Stärke. 28, 294
- Tausz, J., u. N. v. Putnok, Ueber die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen mittelst Palladiumschwarzes. R. 27, 260
- Tennant-Woods, L., Eine Wirkung des Frostes auf feuchte Gelatine. R. 27, 334
- *Terrasse, G. L., Die Hautsubstanz. 28, 302
- The Svedberg, Ein kurzer Ueberblick über die Physik und Chemie der Kolloide. O. 28, 193
- Versuch am Kadmiumsol, sprechend für die „Netztheorie“. R. 28, 218
- Thiel, A., Ueber die vermeintliche Allotropie des Bleis nach Heller. 28, *136, R. 184
- *— Die Beantwortung der Frage nach den Entstehungsursachen des autogenen Bleibaums. 28, 136
- *Thiessen, R., Vorkommen und Entstehung von feinverteilten Schwefelverbindungen in der Kohle. 27, 332
- *Thieulin, R., Ueber die Diffusion des Natriumchlorids durch Kolloidmembranen. 28, 292
- *— Untersuchungen über den Durchgang der verschiedenen Salze des Synkains durch Membranen usw. 28, 300
- Thomas, A. W., Durchsicht der Literatur über Emulsionen. *27, 331; R. 28, 42
- Bestimmung der Schwefelsäure im Leder. 28, *138, R. 186
- *— Die Diffusion von Gerbstoffauszügen in Gelatinegel usw. 28, 302
- Die Nomenklatur der Kolloidchemie. R. 28, 304
- *— M. E. Bladwin u. M. W. Kelly, Der Zeitfaktor bei der Adsorption der Bestandteile von Chrombrühen durch Hautsubstanz. 28, 138
- *— u. M. W. Kelly, Zeitfaktor bei der Adsorption von Chromsulfat durch Hautsubstanz. 28, 302
- *Thompson, F. C., Die Struktur von Gelatinelösungen. 28, 294
- Thoms, H., Vorrichtung zur Beschleunigung der Dialyse. R. 27, 139
- *Tideswell, F. V., u. R. V. Wheeler, Die Oxydation der Kohle. Chemische Untersuchung der gestreiften bituminösen Kohle. 27, 332
- *— Die Ursachen der Selbstentzündung fossiler Brennstoffe. 28, 297
- *Tiede, E., Phosphoreszenz der Borsäure. 28, 292
- *Tiede, E., u. A. Schleede, Kristallform, Schmelzmittel und Schmelzvorgang beim phosphoreszierenden Zinksulfid. 28, 292
- Tillmans, J., Ueber die Entmanganung von Trinkwasser. R. 27, 137
- Tipett, J. M., Oelflotation in Zyanidlösungen. R. 28, 184
- *Tissier, M., u. A. de Coulon, Einwirkung des pathogenen Streptokokkus auf das Kasein. 28, 136
- *— H., u. Y. de Trévis, Einwirkung des pathogenen Streptokokkus auf die Gelatine. 28, 136
- *Tizard, H. Th., u. J. R. H. Whiston, Der Einfluß einer Temperaturänderung auf die Farbumschläge von Methylorange usw. 27, 331
- Togawa, T., Einfluß kolloider Kohlenhydratlösungen auf die peptische Eiweißverdauung in künstlichem Magensaft. 28, R. 181, *298
- Tollens, B., E. Ehrenberg u. B. Baule, Einfache Versuche für den Unterricht in der Chemie zur Unterweisung von studierenden Landwirten. B. 27, 270
- *Tolman, R. C., L. H. Reyerson, E. B. Vliet, R. H. Gerke u. A. P. Brooks, Beziehungen zwischen Intensität des Tyndallkegels und Konzentration von Suspensionen und Rauch. 27, 331
- *— E. B. Vliet, W. Mc G. u. R. H. Dougherty, Das Verschwinden von Rauch in einem geschlossenen Raum. 27, 331
- *Toporescu, Ueber die Eigentümlichkeit von Ferrioxyniederschlägen, Kalziumoxyd und Magnesiumoxyd mit niederzureißen. 27, 331
- *— Ueber die Eigenschaft von Ferrioxyniederschlägen, Kupferoxyd und Nickeloxyd mit niederzureißen. 28, 294
- *Traquair, J., Die kolloide Harzfällung im Holländer. 28, 139
- Kolloides Harz bei der Papierleimung. R. 28, 189
- *Traube, I., Ueber Balloelektrizität, Molekularkräfte und elektrische Kräfte. 27, 329
- J., Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Befruchtungsvorgang. R. 27, 203
- *— Erwiderung an Herrn Wolfgang Heubner. 28, 136
- *— Theorie der Desinfektion. 28, 136
- *— Ueber die Bedeutung der Magensalzsäure usw. 28, 298
- Traugott, K., Ueber den Einfluß der ultravioletten Strahlung auf das Blut. R. 28, 47
- Travers, M. W., Die Natur des Glases. O. 28, 219
- Traub, J. P., Die Verseifung von Fetten. R. 27, 92
- *Troyman, F., Änderungen des Refraktionsindex. 27, 332
- *Tryller, H., Beiträge zur Chemie der Kartoffelstärkefabrikation. 28, 302
- Tuyl, F. M. van, Der Ursprung des Dolomits. R. 28, 178
- *Twiss, D. F., u. S. A. Bragier, Die Beschleunigung der Vulkanisation. 28, 139
- *— u. F. Thomas, Die relative Wirksamkeit verschiedener allotroper Schwefelformen gegenüber Kautschuk. 28, 302
- Udden, J. A., u. H. P. Bybec, Das Thrall-Oelfeld. R. 28, 44
- Uhlenhuth u. K. W. Jötten, Beitrag zur Kenntnis der Biologie und antigenen Wirkung der Tuberkelbazillen. R. 27, 262
- Unna, P. G., Pepsin zur äußerlichen Behandlung von epidermalen, kutanen und subkutanen Krankheitsprozessen. R. 27, 205

- *Urbain, G., Das Problem der Komplexe in der anorganischen Chemie. **27**, 329
- Usener, W., Ueber die biologischen, diätetischen und pharmakologischen Wirkungen des Kalziums. **R. 28**, 183
- Utz, Jahresbericht auf dem Gebiete der zur Firnis- und Lackherstellung benutzten Rohstoffe usw. im Jahre 1917. **R. 27**, 92
- *— Der Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch durch die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens. **28**, 141
- *— Verarbeitung durch langes Lagern, Erfrieren, Auftauen usw. verdorbener Rüben. **28**, 141
- *— Ueber einige neuere Verfahren zum Nachweis einer Wässerung der Milch. **28**, 303
- Vageler, P., Die Schwimmaufbereitung vom Standpunkt der Kolloidchemie. **R. 27**, 205, 333; **28**, *136
- *Vanzetti, L., Die Chemie vom Standpunkte der Kolloide. **27**, 329
- *Venable, F. P., u. D. H. Jackson, Hydrolyse von Zirkonylchlorid und -sulfat bei 0 und 20°. **28**, 294
- *Venn, E. C. V., Der Einfluß der Reaktion auf Farbänderungen in Tyrosinlösungen. **R. 27**, 331
- Verdier, G., Der Lignit. **R. 28**, 190
- *Verkade, P. E., Die Schnelligkeit der Hydratation einiger anhydr. Säuren der Fettsäure-Serie. **27**, 329
- Vermorel u. Dantony, Vergleich der Wirksamkeit der gewöhnlichen Bordelaiser Brühen mit kaseinhalten Brühen usw. **R. 28**, 190
- *Vernet, G., Ueber die Ursachen der natürlichen Koagulation des Milchsaftes von *Hevea brasiliensis*. **28**, 139
- Verzár, F., Zur Frage des Nachweises der Permeabilitätsänderung des Nerven bei Narkose und Erregung. **28**, *136, **R. 181**, *298
- u. R. Beck, Die Aenderung der Aussalzbareit von Bakterien der Typhusgruppe durch verschiedene Verhältnisse. **28**, *136, **R. 307**
- Vesterberg, K. Alb., Ueber Lithiummetasilikatmonohydrat. **R. 27**, 263, *329
- *Villegas, L. S., Apparat für Ultrafiltration nach Gans. **28**, 296
- Virtanen, A. J., G. Wiegner u. J. Magasanik, Ueber Adsorptionsverstärkung. **O. 28**, 51
- Vogel, H., Betrachtungen über den Aufbau des Rheinischen Schiefergebirges usw. **R. 27**, 261
- Vogt, A., Die Spaltlampenmikroskopie des lebenden Auges. **R. 27**, 270
- *Vogtherr, H., Ueber Permutite. **28**, 304
- Voigt, J., Zur Frage der Protoplasmaaktivierung. **O. 27**, 175
- Vollmann, H., Ueber den Einfluß farbigen Lichtes auf das Trocknen von Lacken. **R. 27**, 93
- Tetralin, neuer Terpentinölersatz. **R. 27**, 267
- Volmer, M., Die Entwicklungstheorie des latenten Bildes. **R. 28**, 308
- *Vonwiller, O. U., Bemerkungen über die elastischen Eigenschaften des Selens. **27**, 326
- Vorhave, Spinnen von Kunstseide aus Viskose. **R. 28**, 309
- *Vries, O. de, Untersuchungen über verschiedene Koagulationsmittel. **28**, 139
- W., H., Uvioletlampen zum Bleichen und Eindicken von Leinöl. **R. 27**, 267
- Wacker, L., Kohlensäuredruck oder Eiweißquellung als Ursache der Muskelkontraktion. **28**, *134, **R. 181**
- *Waeser, B., Ueber eine elektrolytische Methode, um die Wirkung abbinde- und erhärtungsverzögernd wirkender Salze auf Portlandzement zu studieren. **28**, 137
- *Wagner, K., Ueber die Wirkung der atmosphärischen Einflüsse auf Wolle und Tuche. **28**, 139
- M., Fettsäure- und Harzsäurebestimmung in leinhalten Waschmitteln. **R. 27**, 93
- R., Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. ***27**, 331; **R. 28**, 94
- *Waguet, P., Die wissenschaftlichen Grundlagen des Milchgewerbes. **28**, 141
- *Waksman, S. A., Eine Methode zur Bestimmung der amyolytischen Wirkung der Diastase des *Aspergillus Oryzae*. **28**, 134
- Walden, P., Ueber den Assoziationsgrad der Molekeln binärer Salze in nichtwässrigen Lösungen. Beitrag zur Kolloidchemie. **O. 27**, 97
- *— Ueber den Ionendurchmesser in nichtwässrigen Lösungen. **28**, 292
- Walkhoff, Biologische Studien über das Wesen der Zahnkaries. **R. 27**, 262
- *Walter, H., Messungen der Zähigkeit und Oberflächenspannung eines Emulsionskolloids. **28**, 294
- R. v., Herstellung von Streupulvern und Salben erhöhter Benetzungskraft. **R. 27**, 46
- Wandrowsky, H., Die Lichtpausverfahren. **B. 28**, 95
- Warburg, O., Ueber die Geschwindigkeit der photochemischen Kohlensäurezersezung in lebenden Zellen. **R. 28**, 46
- *Waters, C. E., u. J. B. Tuttle, Qualitative Prüfung von Gummiarabikum und seine quantitative Bestimmung. **28**, 139
- *Watts, A. S., Einteilung der Tone auf Grundlage ihrer keramischen Eigenschaften. **28**, 301
- *Watkins, S. B., u. H. G. Denham, Autokomplexe in Lösungen von Cuprichlorid und Cupribromid. **27**, 329
- *Wedorf, Ueber Alkylzellulosen und ihre Verwendung. **28**, 302
- *Wegner von Dallwitz, R., Das Wesen der Kapillarität bezüglich der Schmierfähigkeit der Metalle. **28**, 303
- Wehrhahn, R. H., Geheimnisse des Moores. **R. 27**, 261
- Weigel, O., Die Wasserbindungen in den Zeolithen. **R. 27**, 204
- Weigelt, W., Die Goldsolreaktion im Liquor cerebrospinalis. **R. 28**, 183
- Weigert, F., Zur Theorie der photographischen Prozesse. **R. 27**, 41
- Ueber Farbänderungen durch Belichtung. **O. 28**, 115
- Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften disperser Systeme. **O. 28**, 115
- u. H. Pohle, Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften disperser Systeme. II. Die Bedeutung der amikroskopischen Phase. **O. 28**, 153
- Weil, A., Die Quellung von Rinde und Leitungsbahnen des Großhirns als Funktion ihres chemischen Aufbaus. **R. 28**, 46
- u. H. Handovsky, Die Quellung von Kolloidgemischen. **O. 27**, 306

- Weimarn, P. P. v., Ueber homochemische Verbindungen. O. 28, 97
- * — Die kontraktiven und expansiven Volum- und Oberflächenenergien usw. der Stoffe. 28, 294
 - * — Die Eigenschaften der Stoffe und das periodische Gesetz. I, II. 28, 294
 - * — Eine Bemerkung über die spontane Kristallisation von Glyzerin. 28, 294
 - * — Die graphischen Darstellungen der Relationen zwischen den Atomgewichten und den Geschwindigkeiten der Atome der Elemente usw. 28, 294
 - * — Eine allgemeine Erhaltungsmethode von Metallen in metalloidem Zustande. 28, 295
 - * — Ueber die Farbenveränderung bei dem Erhitzen der Lösungen von Oleaten von Mn und Cu in aromatischen Kohlenwasserstoffen. 28, 295
 - * — Ueber die Natur der Kräfte, die den Uebergang aus einem Aggregatzustand in einen anderen Aggregatzustand verursachen. 28, 295
 - * — Die Existenzgebiete der Metall- und Metalloidzustände. 28, 295
 - * — Das Doublettieren (A_2) der Atome und das natürliche System der Elemente und die Valenzlehre. 28, 295
 - * — Die spontane Dispersion und die Gelatinierung des Kaliumoleats in aromatischen Kohlenwasserstoffen. 28, 295
 - * — Die Uebergangsbedingungen der dispersoiden Phasen aus einem Dispersionsmittel in ein anderes usw. 28, 295
 - * — Die Erhaltung der dispersoiden Lösungen der Metalle und deren Oxyde bei der Erwärmung der Oleate in aromatischen Kohlenwasserstoffen. 28, 295
 - * — Die Erhaltung von dispersoidem Au in Wasser aus dem Goldoleate. 28, 295
 - * — Zur Erkenntnis der Struktur der wahren Lösungen und der Natur der in denselben vorkommenden Umwandlungen. I bis VI. 28, 295
 - * — Eine allgemeine Darstellungsmethode der Metalle in metalloidem Zustande usw. 28, 295
 - * — Allgemeinheit dieses oder jenes Zustandes als eine Folgerung aus dem Grundgesetze der Energetik. 28, 295
 - * — Eine allgemeine Darstellungsmethode dispersoider Lösungen. 28, 295
 - * — Grundprinzipien der dispersoiden Synthese nach meinen Untersuchungen aus den Jahren 1906 - 1916. 28, 296
 - * — Einige Versuche über die Färbung eines Holzes durch Dispersoidsilber. 28, 296
 - * — Eine neue Welt der chemischen Verbindungen. 28, 296
 - * — Eine Uebersicht der Klassifikationen der dispersen Systeme im Zusammenhange mit dem Mechanismus des „wahren“ und des „kolloiden“ Lösens und Niederschlagens. 28, 296
 - * — Ueber die Theorien der Entstehung und der Stabilität der dispersoiden Lösungen. 28, 296
 - * — und seine Mitarbeiter, Materialien zur experimentalen Dispersoidologie. I.—IV. 28, 294
 - * — u. W. Anossow, Die Erhaltung von dispersoiden Lösungen von $MnCl_2$ und deren Hydraten in aromatischen Kohlenwasserstoffen. 28, 295
 - * — Ueber einige Sondereigenschaften der dispersoiden Chloride von Zn und Cd, welche in aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen. 28, 295
 - * — u. N. I. Morosow, Ueber die Stabilität der durch Kautschuk stabilisierten dispersoiden Lösungen. 28, 295

- Weimarn, P. P. v., B. I. Anossow u. N. I. Morosow, Der reversible und irreversible dispersoide Parasitismus. 28, 297
- * — — Die Erhaltungsmethoden und die Eigenschaften der in Wasser löslichen, trockenen und festen Präparate von dispersoidem Silber. 28, 294, 295
 - * — — Der Einfluß des Kautschuks auf die Stabilität der dispersoiden Lösungen der Chloride von Cu, Ni, Co, Fe und Cr usw. 28, 295
 - * — — Die Erhaltungsbedingungen der Oleate von Cu, Ni, Co, Fe und Cr und deren Kristallisation. 28, 295
 - * — u. A. M Janek, Das Verhalten der positiven und negativen dispersoiden Lösungen beim Schütteln mit verschiedenen praktisch nichtlöslichen Stoffen. 28, 295
 - * — Die Bestimmung der Ladungen bei den Dispersoiden. 28, 295
 - * — Ueber den Prozeß des „Lösens“ von Goldchlorid in aromatischen Kohlenwasserstoffen. 28, 295
 - * — u. N. I. Morosow, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der hochkonzentrierten dispersoiden Lösungen der Edelmetalle. I. 28, 294
 - * — Ueber die metallischen Lüstren, welche aus den Oleaten von Gold, Silber und Platin erhalten werden. 28, 295
 - * — Die Entstehung von einem eigenartigen, flüssigen Präparate von dispersoidem Golde aus Goldoleat usw. 28, 295
 - * — Die dispersoiden Chloride von K, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag und Au in aromatischen Kohlenwasserstoffen, als Dispersionsmitteln. 28, 295
 - * — u. W. I. Anossow, Eine Methode zur Erhaltung von trockenen Niederschlägen von beliebigen unlöslichen Stoffen usw. 28, 294
- Weimourm, E., Die Marmeladen-Erzeugung. R. 27, 46
- Weiser, H. B., Oxyhydrate. Ferrioxhydrate. 28, 296
- Weiß, R., Verhütung des Vergilbens von seifenhaltigen Wäschestoffen. R. 27, 266
- Weissenberger, G., Ueber die Möglichkeit des Ersatzes der Seife durch anorganische Stoffe. O. 27, 69
- * — Ueber die neue Entwicklung der Kolloidchemie. 27, 329
- * Wells, H. M., u. J. E. Southcombe, Die Theorie und Praxis des Schmierens: Der „Keim“-vorgang. 28, 140
- * — Schmierung und der Keimvorgang. 28, 303
 - * — R. C., Der Salzfehler bei Kresolrot. 28, 296
- * Wendtlandt, Experimentelle Studien über die Beziehungen der Sachs-Georgi- zur Wassermann'schen Reaktion. 28, 300
- Werth, A. van der, Zur Theorie des festen Aggregatzustandes. R. 28, 177
- Werthen, M., Mit lichtempfindlicher Emulsion überzogener Metallfilm. R. 27, 41
- * Wertheimer, R., Ueber die Sauerstoffkapazität des Hämoglobins. 28, 134
- * West, P. C. H., Der Einfluß des Zusatzes von Schlacke zu Portlandzement. 28, 137
- * Westgren, A., u. J. Reitstötter, Ueber die Koagulation kolloider Lösungen. 27, 331
- Weston, F. E., Kolloider Ton in der Seifenfabrikation. R. 28, 189
- * — Kolloider Ton in der Seifenfabrikation. 28, 303
- Weszeckzy, O., Untersuchungen über gruppenweise Hämoglutination beim Menschen. R. 28, 307

- *Wetzel, G., Die physikalische Beschaffenheit fixierter Gewebe und ihre Veränderung durch die Einwirkung des Alkohols. 28, 296
 — W., Die Methoden der Geologie. R. 27, 204
 — Ältere und neuere Vorstellungen vom Kreidemeer. R. 28, 179
- *White, A. G., u. T. W. Price, Die Bestimmung der Entflammungstemperatur nach der Seifenblasenmethode. 28, 140
- *— Ed. C., Quecksilberderivate von Phthaleinen. 28, 292
- *— H. L., u. J. Erlanger, Die Wirkung der Erhaltung eines vermehrten Blutvolumens durch intravenöse Injektion hypertonischer Gummi- oder Glukoselösungen bei normalen, asphyktischen und unter Shock stehenden Hunden auf die Blutzusammensetzung. 28, 300
- Whitehead, W. L., Die chilenischen Nitratlagerstätten. R. 28, 44
- Whitman, A. R., Diffusion bei der Entstehung der Gänge in Cobalt (Ontario). R. 28, 45
- *Whitmell, C. T., Oberflächenspannung. 27, 329
- Wickenden, L., u. J. W. Haßler, Eine schnelle Methode zum Vergleich des Entfärbungsvermögens von Holzkohle. R. 27, 269
- *Wiechmann, E., Zur Theorie der Magnesiumnarkose. 28, 298
- *Wiegand, W. B., Einige Betrachtungen über die Zugfestigkeitskurve des Kautschuks. 28, 302
- *Wiegner, G., Kolloidchemische Betrachtungen zur Indikatorentheorie. 28, 296
- *— J. Magasanik u. A. J. Virtanen, Ueber Adsorptionsverstärkung. O. 28, 51
- *— u. H. Mehlhorn, Ueber die Herstellung sogenannter Preßkartoffeln. 28, 141
- *Wiley, H. W., u. W. H. Krug, Ein Vergleich zwischen dem internationalen Filterglockenverfahren und dem offiziellen Hauptpulververfahren. 28, 138
- *Wilhelm, Die synthetischen Gerbstoffe. 28, 138
- Will, W., Zur Frage der Beurteilung von Nitrierzellsstoff auf Brauchbarkeit für die Pulverfabrikation. R. 27, 44
- *Williams, A. M., Die Adsorptionsisotherme bei geringen Konzentrationen. 27, 329
- *— Die Adsorption des SO_2 durch Blutkohle bei -10° . 28, 292
- *— u. M. R. Mac Kenzie, Periodische Fällung. Silberchromat in Gelatine. 28, 296
- *— M., Adsorption von Gold aus kolloiden Lösungen durch Pilze. 27, 331
- *Willstätter, R., u. E. Waldschmidt-Leitz, Ueber die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung von der Gegenwart des Sauerstoffs. 28, 292
- *Wilmers, J., Chemische Reizung und chemische Kontraktur des quergestreiften Muskels. 28, 134
- *Wilson, J. A., Hydratation als Erklärung der Neutralisatzwirkung. 27, 329; 28, 292
- *— Theorie und Praxis der Lederchemie. 28, 138
- *— Pflanzliche Gerbung als ein kolloidchemischer Prozeß. 28, 138, 302
- Theorie der Kolloide. R. 28, 304
- *— Die Vorgänge beim Beizen. 28, 302
- *— u. W. H. Wilson, Kolloide Phänomen und Adsorptionsgleichungen. 27, 331
- *— u. Ed. A. Gallun, Die Verzögerung der Chromgerbung durch Neutralsalze. 28, 138
- *— u. E. J. Kern, Der wahre Gerbwert der pflanzlichen Gerbemittel. 28, 138
- *Wilson, L. P., Die Industrie der künstlichen Seide. 28, 302
- *— L. Ph., u. M. Imison, Das Färben der Kunstseide. 28, 301
- Winchell, A. N., u. E. R. Miller, Der Staubfall vom 9. März 1918. R. 28, 44
- *Winckel, M., Aus der Praxis der Nahrungsmittelindustrie und Nahrungsmittelbeurteilung. 28, 141
- *— Der Schlick und seine Verwertung. 28, 141
- *Windisch, W., u. V. Bermann, Ueber die Bedingungen für das Schäumen der Bierwürze. 28, 140
- u. W. Dietrich, Ueber das Puffersystem primäres Phosphat — Bikarbonat — freie Kohlensäure usw. R. 27, 260
- — Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator. *27, 332; R. 28, 44
- *— u. W. Dietrich, Ueber Veränderungen der Titrationsazidität, Oberflächenspannung und Farbe von Würze usw. 28, 140
- — Ueber die Umsetzungen von primärem Kaliumphosphat aus wachsenden Mengen von Kalziumbikarbonat beim Kochen. R. 28, 44
- W. Henneberg u. W. Dietrich, Ueber die Einwirkung oberflächenaktiver Nonylsäure usw. auf die Hefezelle und die Gärung. R. 28, 189
- *— — — Ueber die Einwirkung oberflächenaktiver Nonylsäure usw. auf die Hefezelle und die Gärung. 28, 298
- *Winter, A., Verwendung mineralischer und organischer Säuren in der Färberei. 28, 138
- *Winter, A., Ueber Färben und Appretieren von Stapelfasergeweben. 28, 301
- *— R. M., u. H. B. Baker, Die Einwirkung des Erhitzens auf das Absorptionsvermögen der Zuckerkohle für Schwefeldioxyd. 27, 329
- Wintgen, Rob., Zur Ermittlung der Refraktion gelöster, besonders kolloider Stoffe. O. 28, 5
- u. K. Krüger, Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Kieselsäure. O. 28, 81
- *Witham, G. S., Moderne Pulpen- und Papierherstellung. 28, 302
- Wislicenus, H., Die Kolloidchemie des Holzes, seiner Bestandteile und seiner Entstehung. O. 27, 209
- Witt, W. C., Die kolloiden Produkte der Reaktion zwischen Kaliumbichromat und Stannosalzen. R. 27, 201
- Witte, F., Die Aufschlüsse der Grube Callerstollen usw. R. 28, 178
- *Wodtke, G., Zur Methodik der sero-diagnostischen Luesreaktion nach Sachs und Georgi. 28, 136
- *Wohl, A., u. K. Blumrich, Ueber die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Zellulose. 28, 296
- Wolff, H., Ueber den Einfluß farbigen Lichtes auf das Trocknen von Lacken. R. 27, 93
- Die Einwirkung sauerstoffhaltigen Wassers auf Lackanstriche. R. 27, 93
- Die Polymerisation der Oele. O. 27, 183
- Lösungsmittel und Lackbeschaffenheit. R. 27, 267; 28, 300, *303
- *Wolfenstein, R., Zur Kenntnis der ameisensauren Tonerde. 28, 300, 303
- Wolski, P., u. Wo. Ostwald, Beiträge zur Dispersoid- und Kolloidchemie des Gipses. O. 27, 78
- — Ein Beitrag zur Dispersoidanalyse nichtwässriger Systeme. O. 28, 228
- *Wood, J. T., Leder und Leim. 28, 138

- *Woodman, H. E., Bemerkungen zur Isolierung des Milchzuckers aus Molke. 28, 141
- *Woodward, H. E., u. C. L. Alsberg, Ein Vergleich der Wirkung gewisser Saponine auf die Oberflächenspannung von Wasser mit ihrer hämolytischen Kraft. 28, 300
- Wreschner, Marie, u. H. Freundlich, Ueber den Einfluß der Farbstoffe auf die Elektrokapillarkurve. O. 28, 250
- *Wu, H., Beitrag zur Chemie der Phosphormolybdänsäuren, Phosphorwolframsäuren und verwandter Substanzen. 28, 292
- Würzberger, O., Die Farben für graphische Zwecke. B. 28, 95
- Würzner, K., Die physikalischen Grundlagen des Abbindens und Erhärtens. R. 27, 206
- Wurm u. Reithmayer, Zur Theorie des Oelpigmentverfahrens. R. 27, 264; 28, *137
- *Yamakami, K., Barger's mikroskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung. Teil II. Seine Anwendung auf Kasein. 28,
- *Yamasaki, E., Ueber den Mechanismus von Enzymreaktionen. 28,
- *Young, S. W., u. N. P. Moore, Laboratoriumsuntersuchungen über Sulfiderzanreicherung. II. Die Bildung von Kupferkies auf künstlichem Wege. 28,
- Z. A., Beobachtungen über abnorme Erscheinungen an Seifen usw. R. 28, 189
- Zachert, Neue Methode zur Aufbereitung platinhaltiger Sande. R. 27, 263
- Zänker, W., Untersuchungen über den Aufbau hochgeschwefelter Schwefelfarbstoffe. R. 27, 41
- *Zahm, E., Die Sterilisation des Bieres durch Filtration. 28, 140
- *Zander, H., Der Einfluß des Wassergehaltes und des Hohlraumvolumens auf die Bearbeitungsfähigkeit des Bodens. 28, 297
- *Zeehuisen, H., Beitrag zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften einiger Alkaloide. 28, 296
- Zehmen, H. v., Quellungserscheinungen an der Fasertonerde. O. 27, 233
- *Zellkoll G. m. b. H., Leimung mit Zellkoll-Amal. 28, 139
- Zellstoffabrik Waldhof, Herstellung einer hochaktiven Entfärbungskohle. R. 27, 269
- *Zenghelis, C., Ueber die Wirkung sehr fein verteilter Gase. 27, 331
- *— Neue Untersuchungen über die Wirkung weitgehend zerteilter Gase. 28, *292
- u. B. Papaconstantinou, Ueber das kolloide Rhodium. 27, 331
- *— Beschleunigung der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch kolloides Rhodium. 28, 292
- Zerban, F. W., Vegetabilische Entfärbungskohlen und ihre Verwendung in der Rohrzuckerindustrie. R. 27, 269
- Bedeutung einiger färbender Stoffe in Zuckersäften und Sirupen. R. 28, 190
- *— Die Farbänderung von Zuckerrohrsaft und die Natur des Zuckerrohrannins. 28, 304
- u. E. C. Freeland, Die Farbe von Zuckerrohrprodukten und Entfärbung in der Faktoreipraxis. R. 27, 269
- — Ueber die Herstellung einer aktiven Entfärbungskohle aus Kelp. R. 28, 190
- — u. D. Sullivan, Studien über die Herstellung von vegetabilischen Entfärbungskohlen für die Rohrzuckerindustrie. R. 27, 270
- *Ziegler, J., Zur Verfälschung von Liquor Aluminii acetici. 28, 141
- *Zimmermann, W., Empfindlicher Arsen-, Antimon-, Phosphorwasserstoffnachweis mit Goldchlorid 28, 297
- *Zocher, H., Ueber zinn- und bleisaure Salze. 28, 292
- Zsigmondy, R., Kolloidchemie. Ein Lehrbuch. B. 28, 142
- *— u. W. Bachmann, Verfahren zur Herstellung von Membranfiltern bestimmter Porengröße. 28, 297
- u. G. Jander, Die chemische Analyse mit Membranfiltern. R. 27, 269
- Zwaardemaker, H., Radio Antagonismus u. Gleichgewicht der Ionen. R. 27, 203
- *— Ueber die Adsorption von Riechstoffmolekeln an der Oberfläche fester Körper. 28, 292
- *— u. F. Hogewind, Verstäubungselektrizität und Wasserfallelektrizität. 27, 326
- *Zwiegl, W., Die Anfärbung der Mineralien und Gesteine mit anorganischen und organischen Farbstoffen. 27, 332

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd XXVII und XXVIII (1920–1921)

O. = Original-Abhandlung, P.B. = Patentbesprechungen, B. = Bücherbesprechung.

Die erste fette Zahl zeigt den Band (27 oder 28), die zweite die Seitenzahl an.

- Abbinden und Erhärten, physikalische Grundlagen des, Wurzner. R. 27, 206
- Abwanderung intravenös injizierten Stoffes aus dem Blute, das Gesetz der, Frey. R. 28, 46
- Achatbildung, über, Reis. R. 28, 44
- Adsorbierbarkeit der oberflächenaktiven Stoffe durch verschiedene Adsorbentien usw. Michaelis u. Rona. R. 27, 258
- und gelöster Zustand, Beziehungen zwischen, Abderhalden u. Fodor. O. 27, 49
- Adsorption von Aminosäuren, Polypeptiden und Eiweißkörpern durch Tierkohle, Studien über die, Abderhalden u. Fodor. O. 27, 49
- als Molekularerscheinungen, Schilow u. Lepin. R. 28, 93
- relative, von O_2 - N_2 -Gemischen durch Kokosnußkohle, Lemon u. Blodgett. R. 27, 258
- -größe für Luft, Aenderungen in der usw. Lemon. R. 27, 258
- -schichtungen in Gelen, Bradford. R. 27, 259
- und Löslichkeit, Georgievics. O. 28, 253
- und Ursache der Adsorptionskräfte, Polanyi. R. 28, 304
- -verbindungen, weitere Beiträge zur Kenntnis der, Ill, Haller. O. 27, 30
- -verstärkung, über, Wiegner, Magasanik u. Virtanen. O. 28, 51
- versuche mit Tonarten, Ormandy. R. 28, 239
- Aether pro narcosi, über, Schenk. R. 27, 137
- Aetzkalk, Umwandlung im Boden, Hager. R. 27, 204; 28, 178
- Agaragar, Wiederbrauchbarmachen des für bakteriologische Zwecke benutzten, Serger. R. 27, 138
- -herstellung in Japan, Anonym. 27, 42
- Agargallerten, Eindringen von silbernitrat haltigem Chlornatrium in, Stiles. R. 28, 42
- Aggregatzustand, zur Theorie des festen, Werth. R. 28, 177
- Aktivatorwirkung, über die Natur der, Neuberg u. Ehrlich. R. 27, 267
- Aktivglykoside der Digitalisblätter verschiedener Abstammung, Meyer. 27, 95
- Aleuronschicht des Getreidekorns, sehr ergiebige Fett- u. Eiweißquelle, Lindner. 27, 95
- Algen und Flechten, Ausnutzung für pharmazeutische Zwecke, Piorkowski. 27, 95
- Alkalialuminate, hydrolytische Spaltung der usw., Fricke. R. 27, 259
- Alkaloide des deutschen Arzneibuches, Methode zur Gehaltsbestimmung der, Rapp. R. 27, 137
- Methode zur Gehaltsbestimmung der, Rapp. R. 28, 190
- Alkoholische Gärung, Beziehungen der photochemisch reduzierbaren Substanzen zur, Neuberg u. Ehrlich. R. 27, 267
- Altern von Eisenarseniat und seine Peptisation, Holmes u. Fall. R. 27, 198
- Amikronen einiger Kolloide, Vergoldung von, Börjeson. O. 27, 18
- Amikroskopische Phase, die Bedeutung der, Weigert u. Pohle, O. 28, 153
- Aminosäuren, Studien über die Adsorption durch Tierkohle Abderhalden u. Fodor. O. 27, 49
- Ammoniumsilikat, Schwarz. R. 28, 47
- Analyse des CO_2 -Blutgleichgewichts nach Straub u. Meyer, Michaelis. R. 28, 43
- Anaphylatoxischer Shock, Bedeutung der physikalischen Vorgänge bei Entstehung des, Kopaczewski. R. 27, 205
- Anfärbbarkeit anorganischer Körper, Studien über die, Feigl. 27, 41
- Anfärbung als Oberflächenreagens, die, Lüppo-Cramer. O. 28, 90
- Anreicherung von Erzlagernstätten, die, Emmons. R. 28, 95
- Antagonistische Wirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung, Untersuchungen über, Neuschloß. O. 27, 292
- Antimonerz-Flotation, Daniels u. Corey. R. 28, 307
- Anziehung kolloider Teilchen, thermokinetische Erklärung der gegenseitigen, Fricke. R. 28, 176
- Apparatewesen, Entwicklung auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Großindustrie während des Weltkrieges, Anonym. R. 28, 177
- Arabisches Gummi, Bereitung reinen, Bornträger. R. 28, 176
- Arsentrisulfid, Lichtempfindlichkeit des, Freundlich u. Nathansohn. O. 28, 258
- Arzneimittel, neue im 2. Halbjahr 1918, Anonym. 27, 93
- -wirkung, Einfluß einiger Kolloide auf die, Liesegang. R. 28, 307
- Asphalte und Kohlen, die Vorstufen der, Marcusson. R. 27, 260
- Asphaltapparate, technische, Fischer. R. 27, 266

- Assoziationsgrad der Molekeln binärer Salze in nichtwässrigen Lösungen, über den, Walden. O. 27, 97
- Aufbereitung platinhaltiger Sande, neue Methode zur, Zachert. R. 27, 263
- Aurozyanidlösungen, Fällung durch Holzkohle, Allen. R. 27, 262
- Aussalzbarkheit von Bakterien der Typhusgruppe, Aenderung der, durch verschiedene Verhältnisse, Verzár u. Beck. R. 28, 307
- Azidalbumin, das, Adolf u. Spiegel. R. 28, 41
- Azidose, das Problem der, Rohonyi. R. 28, 180
- Azylglukoside, Synthesen einiger hochmolekularer, Odén. R. 27, 200
- Backpulver, Verwendung von Mineralstoffen bei, Grünhut. 27, 94
- Badeplatten, farbenempfindliche, Methoden zur Herstellung, Hüblé. R. 27, 263
- Bakterien, eisenablagernde, deren geologische Bedeutung, Harder. R. 28, 44
- gegenseitige Schädigung und Förderung von, Pringsheim. R. 28, 191
- -aussalzbarkheit durch Magnesiumsulfat, Gilde-meister u. Günther. R. 27, 262.
- -emulsionen, Wirkung von ein- und zweiwertigen Salzen auf die Leitfähigkeit von, Shearer. R. 27, 202
- -steigvermögen, kapillares, im Filtrierpapier, Putter. R. 27, 205
- -zelle, Wirkung von Elektrolyten auf die elektrische Leitfähigkeit der, Shearer. R. 27, 203
- Bakterizide Metallwirkung „in vivo“, experimentelle Untersuchungen über die, Matsunaga. R. 27, 262
- Bariumsulfat, Füllen und Filtrieren bei Wasseranalysen, Froboese. R. 27, 268
- Basalteisensteine, oberhessische, zur Kenntnis der, Simons. R. 28, 44
- -säulen, Bildung von, Dauzère. R. 27, 203
- -tuffmaar, das, am Räuberbrunnen, Bräuhäuser. R. 27, 260
- Basenaustausch der Silikate, Ramena u. Junk. R. 28, 178
- Baumwolle, Verhalten gegen essigsäure Tonerde, Durst. 27, 43
- Bauplan der Kolloide, der allgemeine, Pauli. O. 28, 49
- Bauxit als Körperfarbe, Ragg. R. 27, 205
- -lagerstätten, Geologie der, Kerner v. Marilaun. R. 28, 95
- Bechhold'sches Kapillarphänomen, weitere Untersuchungen über das, Kraus. O. 28, 161
- Befruchtungsvorgang, physikalisch-chemische Betrachtungen über den, Traube. R. 27, 203
- Beizenfarbenprozeß, ein neuer photographischer, Ives. R. 28, 308
- Beizsalzspaltung durch Zellulose, Schwalbe. R. 27, 265
- Benzolderivate im Glutin, Salkowski. R. 28, 189
- Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten, Coehn u. Franken. R. 28, 40
- Betäubung, örtliche, wissenschaftliche Grundlagen und praktische Anwendungen, Braun. B. 27, 96
- Betriebskontrolle, chemische, in der Zellstoff- und Papierindustrie usw., Schwalbe. B. 27, 48
- Biolumineszenz, Studien über, Harvey. R. 28, 45
- Blasen in Gelatineschichten, Entstehung und Vermeidung von, Anonym. R. 28, 185
- -bildung in Gesteinen, über, Reis. R. 28, 44
- Blattzellen von *Fontinalis antipyretica*, Eintritt und Emulsionswirkung verschiedener Stoffe in die, Boresch. R. 27, 201
- Bleiallotropie, über vermeintliche, Thiel. R. 28, 184
- -azid, abnorme Kristallbildung bei Anwesenheit von Schutzkolloiden, Lowndes. R. 28, 238
- -chromate, über, Bock. R. 27, 263
- -weiß, porzellanartiges, Euston. R. 28, 184
- Blutbahn, Energieverbrauch in der, Schleier. R. 28 45
- -farbstoff, zur Chemie des, Herzfeld u. Klinger. R. 27, 202
- -gasanalysen, Straub u. Meier. R. 28, 180
- -gerinnungsproblem, physikalisch-chemische Beiträge zum, Atzler u. Döhring. R. 28, 179
- -körper, rote, Permeabilität für den Traubenzucker, Bönninger. R. 28, 45
- -körperchen, rote, Permeabilität für den Traubenzucker nach Bönninger, Brinkmann u. Dam. R. 28, 179
- — rote, Senkungsgeschwindigkeit bei Gesunden und Geisteskranken, Runge. R. 28, 47
- — und Hämolyse, Kolloidstudien über, Bechhold u. Kraus. R. 28, 179
- — -kolloide, Hämolyse und Zustandsänderung der, Jodlbauer u. Haffner. R. 28, 45
- — -Suspensionen, die Viskosität von, Hatschek. O. 27, 163
- — -Volumenbestimmung, viskosimetrische, Alder. R. 27, 201
- -veränderungen, osmotische, nach Infusion hypertotonischer Traubenzuckerlösung, Lipschitz. R. 28, 46
- Boden, zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen im, Hissink. R. 27, 203/04
- Bordelaiser Brühen, Vergleich der Wirkung der gewöhnlichen mit kaseinhaltigen, Vermorel u. Dantony. R. 28, 190
- Bornit, Flotation von, Bois. R. 28, 183
- Böschungswinkel, der, eine neue physikalische Konstante, Langhans. O. 27, 101
- Brennstoffe, fossile, ihre Verwertung 1914—1918, Fürth. R. 27, 268
- Bromöldruck, Brauchbarmachung aller matten Bromsilber- und Gaslichtpapiere für, Guttman. R. 27, 206
- -verfahren, Neues zum, der Quellraster, Meyer. R. 27, 264
- Bromsilbersole, Koagulation und Dissolution von, durch Ammoniak, Auerbach. O. 28, 124
- Brotlockerung, Versuche zur, Großfeld. R. 28, 189
- Bruch, muschliger, Entstehung, Tammann. R. 27, 204
- Bücherbesprechungen 27, 47, 95, 140, 206, 270, 335; 28, 48, 95, 142, 191, 310
- Carboraffin anstatt Blutkohle zu analytischen Zwecken, Skola. R. 27, 138
- Ersatz für Spodium, Anonym. R. 27, 137
- Chemie, experimentelle, Einführung in die, v. Antropoff. B. 27, 271
- photographische, Liesegang. B. 27, 336
- -unterricht für studierende Landwirte, einfache Versuche für den, Tollens. B. 27, 270
- Chemische Analyse mit Membranfiltern, Moser u. Kittl. R. 28, 190
- Chemistry and Physics, handbook of, Hodgman, Coolbaugh and Senseman. B. 27, 271

- Chinaalkaloide, Verteilung im Blut, Schnabel. R. 28, 182
- Chininsalze, Herstellung geschmackloser Pulver aus, Sartorius. R. 27, 137
- Chlamydomonas variabilis Daugeard, Einfluß von Elektrolyten auf die Beweglichkeit von, Spruit. R. 27, 203
- Chlor, Bestimmung mit dem Nephelometer, Lamb, Carleton u. Meldrum. R. 27, 260
- Chloride, Titration nach Volhard, Kolthoff. R. 27, 260
- Cholesterin, katalytische Hydrierung von, Nord. R. 27, 266
- Untersuchung über die nephelometrischen Werte von, Csonka. R. 28, 43
- Chromgerbung mit Chromisulfat, Jettmar. R. 27, 264
- Chymosin und Pepsin, van Hasselt. R. 27, 268
- Coagulatorimeter, das, Fonio. R. 27, 201
- Colloid Chemistry, Laboratory Manual of elementary, Hatschek. B. 27, 48
- — Alexander. B. 27, 271
- Cremor Zinci u. Lac Zinci, Herxheimer u. Nathan. 27, 94
- Cryptometer, ein, Pfund. R. 28, 43
- Darmdurchlässigkeit bei *Astacus fluviatilis* usw., Jordan u. Lam. R. 27, 261
- Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen vermittelt Palladiumschwarz, Tausz u. v. Putnoky. R. 27, 260
- Dentin, Bau u. Innervierung von, Fritsch. R. 27, 139
- Desinfektionsmittel, welches verwendbar für klinische, chirurgische und sanitäre Zwecke? Hamilton. 27, 94
- welche Faktoren bedingen die Wirkung unserer? Frei. R. 28, 189
- Dialyse der Pflanzen, Chodat. R. 28, 189
- -beschleunigung, Vorrichtung zur, Thoms. R. 27, 139
- Diastasemodelleigenschaften des Formaldehyds, zur Frage der, Maggi. R. 27, 202
- Diatomeenerde zur Zuckerreinigung, Anonym. R. 27, 138
- Diffusion bei Entstehung der Gänge in Cobalt (Ontario), Whitman. R. 28, 45
- organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln, Dummer. R. 27, 198
- -geschwindigkeit von Wasser durch Kolloidmembranen, Loeb. R. 27, 258
- Digitalisblätter-Glykoside, Adsorbierbarkeit der, Mannich. 27, 95
- Digitaliskörper, Wirkung auf die Ionendurchlässigkeit der Zellkörper, Straub. R. 28, 47
- Diphtherietoxin, Ultrafiltrationsstudie mit, Bechhold. R. 28, 43
- Diorit, der, von Busch bei Lindenfels im Odenwald, Reinheimer. R. 27, 261
- Disperse Systeme, die Fällung. R. 28, 233
- zur Kenntnis der Eigenschaften, Weigert. O. 28, 115
- zur Kenntnis der optischen Eigenschaften, Weigert u. Pohle. O. 28, 153
- Dispersoidanalyse nichtwässriger Systeme, Beitrag zur, Ostwald u. Wolski. O. 28, 228
- Dispersoid- u. Kolloidchemie des Gipses, Beiträge zur, Ostwald u. Wolski. O. 27, 78
- Dissolution von Bromsilbersolen durch Ammoniak, Auerbach. O. 28, 124
- Dolomit, Ursprung des, Tuyl. R. 28, 178
- Doppelbrechung in Kolloiden, elektrische, Bergholm u. Björnstahl. R. 28, 40
- -färbung, vitale, Versuche mit, Steckelmacher. R. 27, 139
- Dräger-Aqua-Taschenapotheke, Brauchbarkeit zur Entkeimung von Trinkwasser, Bender. R. 27, 138
- Drigalskiagar, Regeneration von, v. Angerer. R. 27, 139
- Drogen, neuere Verfälschungen u. Verschlechterungen von, Koller. 27, 94
- Ebonit, Wirkung des Lichtes auf, Rayner. R. 28, 233
- Eierkognak, Untersuchung von, Anders. 27, 93
- -konservierung und Bibliographie derselben, Jonás. R. 28, 189
- Eifurchung von *Herpobdella atomaria* Carena, Dimpker. R. 28, 191
- Einbadchrombrühen, Herstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften der, Anonym. 27, 42
- -gerbung, zur Kenntnis der, Griliches. R. 28, 309
- Ein- und Vielteilchen-Theorie, Bemerkung zur, Mecklenburg. R. 28, 176
- Eisblumen, künstliche, Anonym. R. 27, 333
- Eisen, die Rekristallisation des, Oberhoffer u. Oertel. R. 27, 333
- -gehalt in Eisenerzen, Bestimmung mittelst Permanganat, Schwarz u. Rolfes. R. 27, 260
- -gerbung, die, Casaburi. R. 27, 264
- -oxyde, die hydratisierten, Posnjak u. Merwin. R. 28, 44
- -rost, die mikroskopischen Formen des, Ackermann. O. 28, 270
- Eiweißabbauprodukte, Gewinnung reiner, hochmolekularer, Scheermesser. R. 27, 262
- -fraktionen, elektrolytfreie, von normalen und Immun-Seren, die Goldzahl von, Reitstötter. O. 28, 20
- -körper, Kolloidchemie der, Pauli. B. 27, 140
- Studien über die Adsorption durch Tierkohle, Abderhalden u. Fodor. O. 27, 49
- zur Chemie der, Herzfeld u. Klinger. R. 27, 201
- -reaktionen, Studien über, Szent-Györgyi. R. 28, 305
- -zusatz zu Seifen, ist derselbe eine patentfähige Neuheit? Krist. R. 27, 266
- Elastischer Schwefel, Iredale. O. 28, 126
- Elektrochemische Industrie, Fortschritte in den Jahren 1915–1919, Meingast. R. 28, 190
- -endosmose. R. 28, 239
- u. Ionenadsorption, Gyemant. O. 28, 103
- Elektrokapillarkurve, Einfluß der Farbstoffe auf die, Freundlich u. Wreschner. O. 28, 250
- Elektrolyteindringen in Gallerten, Stiles. R. 28, 42
- Elektrolyte, Wirkung auf Bakterien, Shearer. R. 27, 202
- -konzentration, Einfluß auf einige physikalische Eigenschaften von Kolloiden und Kristalloiden, Loeb. R. 27, 199

- Elektrolytenfällung und periodische Niederschlagsbildung, Sekera. O. 27, 28
- Elektrolytische Ionen, über Beweglichkeit der, Born. R. 28, 176
- Elektrometall-Abscheidung durch Kolloide, Hughes. R. 28, 239
- Element, das chemische, Wandlung und Bau, Bein. B. 28, 191
- Emulgierbarmachen wasserunlöslicher Flüssigkeiten, Verfahren zum. P. B. 27, 207
- Emulgierungen für die Papierleimung, Verfahren zur Herstellung von. P. B. 27, 144, 336
- und Emulsionen, Donnan. R. 28, 202
- Emulsionen, dreiphasige, Bechhold, Dede u. Reiner. O. 28, 6
- Eindicken und Trocknen von. P. B. 27, 208
- gelatinearme, Herstellung. P. B. 27, 206
- Hatschek. R. 28, 176
- photographische, Herstellung. P. B. 27, 144
- über, Pomeranz. R. 28, 188
- und Emulgierung, Donnan. R. 28, 202
- und Suspensionen, Verdampfen und Eindicken von. P. B. 28, 310
- usw. zur Haut-, Mund- und Zahnpflege, Marcus. R. 27, 268
- Verdampfen und Eindicken von. P. B. 28, 310
- Verfahren zur Herstellung von mit Wasser haltbaren. P. B. 28, 311
- Emulsionsliteratur, Uebersicht über die, Thomas. R. 28, 42
- Emulsion, stabile, mit zwei absolut reinen Phasen, Lewis. R. 28, 209
- Emulsions- und Schaumbildner, Gewinnung technisch wertvoller. P. B. 28, 143
- Enhydros, Kalzitachat und Achat, Bau und Entstehung von, Reis. R. 28, 306
- Entfärbungskohle aus Kelp, Herstellung aktiver, Zerban u. Freeland. R. 28, 190
- Herstellung einer hochaktiven, Zellstoffabrik Waldhof. R. 27, 269
- vegetabilische, für die Rohrzuckerindustrie, Zerban. R. 27, 269, 270
- Entfärbungsmittel, Anonym. R. 27, 138
- Entglasungserscheinungen und deren Verhütung, Berg. R. 27, 205
- Entlüftung kolloider Lösungen. P. B. 27, 207
- Entsilberungsverfahren, ein neues photographisches, Steigmann. O. 28, 175
- Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe und Neutralsalze, Lüppo-Cramer. O. 28, 174
- Erdölverarbeitung, Abfallaugen und Abfallwasser der, Schulz. 27, 92
- Erdsäuregele, Löslichkeit in Wasserstoffsuperoxydsäuregemischen, Hahn u. Gille. R. 28, 305
- Erlenholz, chemische Zusammensetzung, Schwalbe u. Becker. R. 27, 265
- Ernährung, weiteres über qualitativ unzureichende, Auer. 27, 93
- -system der nervösen Zentralorgane, der Aufbau des, Groebbels. R. 28, 191
- Erolith, über, Süvern. 27, 43
- Ersatzstopfen, unsere, in der Kriegszeit. II, Freund. 27, 43
- Erzflotation in Deutschland, praktische Ergebnisse der, Macco. R. 28, 183
- Erzlagertstätten, Anreicherung der, Emmons. R. 28, 95
- Expressionismus und Photographie, Liesegang. R. 27, 263
- Fällung, periodische, Rayleigh. R. 28, 42
- in Suspensoiden durch Elektrolyte, Bhatnagar. O. 28, 206
- Färbende Stoffe, Bedeutung in Zuckersäften und Sirupen, Zerban. R. 28, 190
- Faraday-Gesellschaft, London, Tagung der, am 25. 10. 1920. Vorträge über Physik und Chemie der Kolloide und ihre industrielle Bedeutung. R. 28, 193 ff.
- Farben für graphische Zwecke, die, Würzberger. B. 28, 95
- Farbenänderungen durch Belichtung, Weigert. O. 28, 115
- -empfindlichkeit und Entwicklungsart, Lüppo-Cramer. R. 28, 48
- Farbstoffdruckbilder, photographische, Donisthorpe. R. 28, 185
- Farbstoffe, organische, Ladung und Umladung, Bethe. O. 27, 11
- Farbton, Abhängigkeit von der Bindemittelmenge, Liesegang. R. 28, 188
- Fasertonerde, Quellungserscheinungen an der, v. Zehmen. O. 27, 233
- Fats and fatty Degeneration, Fischer u. Hooker. B. 27, 47
- Fermente, Einfluß von Temperaturen auf, König. R. 28, 306
- Fermentkinetik, kolloidchemische Grundlagen der, Fodor. O. 27, 242
- Fettemulgierung für Nahrungsmittel, Schlinck. R. 28, 190
- -emulsionen für Leder und Gerbung, Herstellung. P. B. 27, 207
- -reduktion mit Palladium, katalytische, Nord. R. 27, 334
- -verseifung, die, Traub. 27, 92
- Films, alte, Regenerierung, Clavel. R. 27, 333
- alte, Wiedernutzbarmachung usw., Deschiens. R. 28, 185
- Flockung von Sulfidhydrosolen, über Farbumschläge bei der, v. Hahn. O. 27, 172
- Flockungsreaktionen der Antikörper, Beziehungen der kolloidchemischen Wirkungen der Salze seltner Erden zu den, Doerr. O. 27, 277
- -vermögen, das, einiger Elektrolyte, Bach. R. 27, 259
- Flotation und Zyanidbehandlung, Pearce. R. 28, 184
- Verwendung von Naphthylamin und Xylidin bei der, Robie. R. 28, 47
- Flüssigkeitsreinigung durch kolloide Kieselsäure. P. B. 27, 208
- -schichtdicke, welche an einer Gefäßwand adhärirt, Meyer. R. 28, 177
- Formaldehydadsorption durch Tierkohle, Moeller. O. 28, 127
- als Entwickler in den Tropen, Warnung vor, Chargois. R. 27, 333
- Formgips, Ansprüche der keramischen Fabriken an, Cramer. R. 27, 263
- Fortschritte in der Gerberchemie und Gerbereitechnik im Jahre 1919. Lauffmann. O. 28, 32
- Frostwirkung auf feuchte Gelatine, Tennant-Woods. R. 27, 334
- Gärführung, Einfluß richtiger und falscher, auf die Beschaffenheit unserer Kriegsbrote, Fornet. R. 27, 267

- Gallepräparat, ein therapeutisch wirksames, Nöhring. R. 27, 95
- Gallerten, Diffusionsvorgänge in, Fürth, Bauer u. Piesch. R. 27, 198
- durch langsame Neutralisation, Holmes u. Fall. R. 27, 199
- -festigkeit von Gelatinen und Leimen, Sheppard, Sweet u. Scott jr. R. 28, 186
- -strukturen bei Algen, Nachweis mit gewöhnlichen Farbstoffen, Naumann. R. 27, 139
- -wert von Gelatine und Leim, Clark u. Du Bois. R. 27, 42
- Gasadsorption an ebenen Oberflächen von Glas, Glimmer und Platin, Langmuir. R. 27, 197
- Gase, chemische Einflüsse auf Eisen bei höheren Temperaturen, Schmitz. R. 27, 333
- Gasolin, Viskosität von, Herschel. R. 28, 43
- Gefriereschwindigkeit, Einfluß der, auf die histologischen Veränderungen tierischer Gewebe, Plank. R. 28, 191
- Gelatine-Chlornatriumlösungen, Gerinnungsercheinungen in, Moeller. O. 28, 281
- Einfluß von Säure, Kationen- und Anionen-Wertigkeit auf die physikalischen Eigenschaften der, Loeb. R. 27, 199
- Eiweißgehalt der, Salkowski. R. 28, 189
- -fällungen durch Salzmischungen, Fenn. R. 28, 41
- -gele, verdünnte, Theorie des Gerbungsvorganges mit Formaldehyd, Reiner. O. 27, 195
- -gemische, die elektrische Leitfähigkeit der, und ihr Verhalten bei der Umwandlung der Gelatine, Rettig. O. 27, 165
- -kristallisation, die, Bradford. R. 28, 41
- -lösungen, Geschwindigkeitsmessung der Viskositätszunahme in, Rankine. R. 28, 218
- -quellung in Salzsäure und Natronlauge, Lloyd. R. 28, 41
- -runzelung, die, Sheppard u. Elliott. R. 27, 41
- -salzsäure, über das Gleichgewicht, Wintgen u. Krüger. O. 28, 81
- und Agar-Verflüssigung durch Kalksalze, Liesegang. R. 28, 309
- -verflüssigung durch Salze, Bemerkungen über die, Briggs u. Hieber. R. 28, 41
- Wirkung von Elektrolyten auf, Fenn. R. 28, 41
- — zur Blutgerinnung, Schmerz u. Wischo. R. 28, 47
- Gelatinierende Flüssigkeit, Formen, welche Tropfen und Wirbel in verschiedenen koagulierenden Lösungen annehmen, Hatschek. R. 27, 198
- Gelatinievermögen von Gelatine und Leim, Bestimmung mit dem Polaroskop, Smith. R. 28, 186
- Gelder Kieselsäure, Studien über das, Schwarz. O. 28, 77
- Gelee, Campbell. R. 28, 189
- Gele, elastische, Eigenschaften, Hatschek. O. 28, 210
- Struktur der, Barratt. O. 28, 217
- Gelöster Zustand und Adsorbierbarkeit, Beziehungen zwischen, Abderhalden u. Fodor. O. 27, 49
- Geltheorie, über die, Bradford. R. 28, 41
- Generalversammlung, 38. ordentliche, des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin“. R. 28, 303
- Gelographie, die Methoden der, Wetzel. R. 27, 204
- Gerbbrühen, direkte Ueberführung in wasserarme, pulverförmige Festextrakte, Smaie u. Wladika. R. 27, 42
- Gerberchemie, Fortschritte im Jahre 1919, Lauffmann. O. 28, 32
- Gerbereitechnik, Fortschritte im Jahre 1919, Lauffmann. O. 28, 32
- Gerbstoffe, kolloide, Lamb. R. 28, 309
- Gerbungsvorgang verdünnter Gelatinegele mit Formaldehyd, zur Theorie des, Reiner. O. 27, 195
- Gewebe, Appretieren u. Wasserdichten von, Neeff. R. 27, 265
- Gilsonit und Grabamit: Erfolg einer Petroleum-Metamorphose in besonderer Umgebung, Richardson. R. 27, 204
- Gips, Beiträge zur Dispersoid- und Kolloidchemie des, Ostwald u. Wolski. O. 27, 78
- Glas, die Natur des, Travers. R. 28, 219
- resistentes, Angriff von Natriumhydroxyd auf, Nieuwenburg. R. 27, 333
- und Pyrosole, Jackson. R. 28, 219
- Glaserkitt, Herstellung, Andés. R. 27, 266
- Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure, über das, Wintgen u. Krüger. O. 28, 81
- Glukoseverteilung zwischen Plasma und roten Blutkörperchen, Eyr. R. 28, 179
- Gluten, Wirkung von Säure und Alkali auf, Henderson, Cohn u. Gen. R. 27, 46
- Glykol als Fleckentferner, Goldschmidt. R. 27, 334
- Glyzerinersatz, Langer. R. 27, 94
- neuer, Anonym. R. 28, 188
- -Gelatine-Präparate, Methode zum Haltbarmachen der, Klemm. R. 27, 139
- und Harnstoff, Aufnahme und anormale osmotische Koeffizienten von, Fitting. R. 27, 201
- Goldsole, Beitrag zur Kenntnis der, Knaff-Lenz. O. 28, 149
- Goldzahl, die, elektrolytfreier Eiweißfraktionen von normalen und Immun-Seren und deren sensibilisierende Wirkung auf Suspensionskolloide, Reitstötter. O. 28, 20
- Gram'sche Bakterienfärbung, Wesen und Bedeutung, Deussen. R. 28, 191
- Graphitölschmierung, Maikranz. R. 27, 266
- Großgehirn, Quellung von Rinde und Leitungsbahnen des, als Funktion ihres chemischen Aufbaues, Weil. R. 28, 46
- Gummi, vulkanisiert, Porosität, Sterson. R. 28, 186
- Gummiarabikum, Beitrag zur Untersuchung von, Pfeiffer. R. 27, 43
- Guttameter, Anwendung zur Untersuchung von Arzneimitteln und Giften, Eschbaum. R. 27, 201
- Hämagglutination beim Menschen, Untersuchungen über gruppenweise, Weszeczky, O. R. 28, 307
- Hämolyse, oligodynamische, zur Kenntnis der, Hausmann u. Kerl. R. 28, 188
- Hämolytische Kohlensäurewirkung auf Blutkörperchen usw., Patzschke u. Jaudas. R. 27, 262
- Wirkung einiger Chloride des Methans, Aethans und Aethylens. Plötz. R. 28, 47
- Halogensilberammoniakate, über, Biltz u. Stollenwerk. R. 28, 177
- verbindungen, organische, katalytische Reduktion von, Rosenmund u. Zetzsche. R. 28, 43
- Harnsäureausfall aus übersättigten Lösungen, Einfluß kolloider Stoffe auf den, Kohler. R. 27, 202
- Harn-Stalagmone, die, Bechhold u. Reiner. R. 28, 181
- Harzemulsion, Anonym. R. 27, 264
- Harz, kolloides, Pollmann. R. 28, 188
- — bei der Papierleimung, Traquair. R. 28, 189

- Hausenblase, Anonym. **27**, 42
 — -schleim, allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über, Gutbier u. Beckmann. **O. 28**, 167
- Hefesaftprotein in alkalischer Lösung, Fodor. **O. 27**, 58
 — wachstum, Abhängigkeit von physikalisch-chemischen Erscheinungen, Boas. **R. 28**, 45
- Heftpflaster, kautschukfreie, Herstellung, Liesegang. **R. 28**, 190
- Heterogenes Gleichgewicht der Flüssigkeiten, elektromagnetische Hypothese der Kinetik des, Harkins. **R. 27**, 197
 — Systeme, Beitrag zur Theorie der Viskosität, Heß. **O. 27**, 1
- H-Ionen, freie, im Innern lebender Zellen, Einfluß der, auf die vitale Färbung, Rohde. **R. 28**, 191
- Hochofenschlacken, Viskosität der, Feild. **R. 27**, 263
 — -stückschlacken, Zerfall von, Endell. **R. 27**, 205
- Holz, die Kolloidchemie des, seiner Bestandteile und seiner Entstehung, Wislicenus. **O. 27**, 209
 — kohle, Entfärbungsvermögen von, Schnellmethode zum Vergleich des, Wickenden u. Haßler. **R. 27**, 269
- Holzleime, vegetabilische, Stern. **R. 28**, 189
 — -leim, Sichel u. Stern. **R. 28**, 309
 — -ölgerinnung, verzögernde oder verhindernde Zusätze, Bürstenbinder. **27**, 45
- Homochemische Verbindungen, über, v. Weimann. **O. 28**, 97
- Hüttenrauchbekämpfung, einige Neuerungen in der, Schiffner. **R. 28**, 190
- Humussäure, Schutzwirkung der, Odén. **R. 27**, 204
- Hydrogenisation, über katalytische, Busch. **R. 28**, 178
- Hydrosulfit, Reduktion des Natriumsilberthiosulfats mit, Steigmann. **O. 28**, 29
- Ibol, Anonym. **R. 27**, 267
- Ichthyocolla als Schutzkolloid, Gutbier u. Beckmann. **O. 28**, 167
- Immunochemische Studien, Hirsch. **R. 27**, 202
- Influenzabazillen-Färbung, elektive Methode zur, de Seixas-Palma. **R. 27**, 270
- Injektionsgelatine und ihre Viskosität, Stich. **27**, 43
- Institut für Kolloidforschung in Frankfurt a. M., Untersuchungsmethoden des, Bechhold. **R. 28**, 43
- Ionenadsorption und Elektroendosmose, Geymant. **O. 28**, 103
 — -einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch Kolloidmembrane, Loeb. **R. 28**, 41
 — gleicher Ladung, Untersuchungen über antagonistische Wirkungen zwischen, Neuschloß. **O. 27**, 292
 — Radio-Antagonismus und Gleichgewicht der, Zwaardemaker. **R. 27**, 203
 — -serien, Loeb. **R. 28**, 177
 — und physikalische Eigenschaften der Proteine, Loeb. **R. 28**, 305
- Jahresbericht über die Rohstoffe zur Firnis- und Lackherstellung im Jahre 1917, Utz. **27**, 92
- Joplinbezirk, Ursprung der Zink- und Blei-Lagerstätten des, Siebenthal. **R. 28**, 95
- Kadmiumarsenat-Gallerten, Klemp u. Gyulay. **O. 28**, 262
 — -sol, Versuch am, für die „Netztheorie“ sprechend, The Svedberg. **R. 28**, 218
- Kälte, Anwendung in der Leim- und Gelatine-Industrie, Micksch. **27**, 43
- Kaffee und Kaffeeersatz, Grafe. **27**, 94
- Kalium, Radioaktivität und physiologische Wirkung von, Loeb. **R. 28**, 179
 — -phosphat, primäres, Umsetzung mit Kalziumbikarbonat beim Kochen, Windisch u. Dietrich. **R. 28**, 44
- Kalkbindung durch tierische Gewebe, Freudenberger u. Györgyi. **R. 28**, 306
 — -Magnesia-Verhältnis, Einfluß auf das Pflanzenwachstum, Loew. **R. 28**, 178
 — -stickstoff, Entstehung, Caro. **R. 27**, 268
 — -wirkung auf saure Humusböden, Odén. **R. 27**, 204
- Kalzium, biologische, diätetische und pharmakologische Wirkung des, Usener. **R. 28**, 183
 — -chlorat-Einspritzungen, intravenöse, bei Behandlung von Blutungen und Durchfällen, Neumann. **R. 28**, 182
 — -fluorid, Kolloidgemische des, Mazzuechelli u. Vita. **R. 28**, 305
 — -karbonat, Rolle im Backpulver, Lünig. **27**, 95
 — — verschiedene Formen von, Johnston, Merwin u. Williamson. **R. 28**, 44
 — phosphat, über kolloides, de Toni. **O. 28**, 145
 — zur Pharmakologie des, Starkenstein. **R. 28**, 182
- Kampferemulsionen, Herstellung von. **P. B. 27**, 207
- Kapillarphänomen, ein, Bechhold. **O. 27**, 229
 — -steigmethode zur Trennung von Typhus und Koli usw., Friedberger. **R. 27**, 204
- Karbro-Druckprozeß, der, Albert. **R. 28**, 47
- Kaseinarten, Verhalten bezüglich Viskositätsbildung, Chorower. **R. 28**, 189
- Kaseine, Einfluß des Mineralstoffgehaltes auf die Löslichkeit der, Lindet. **27**, 94
- Kasein-Fällungsoptimum, Einfluß der Salze auf das, Michaelis u. Szent-Györgyi. **R. 28**, 42
 — Löslichkeit in verdünnten Kochsalzlösungen usw., Ryd. **R. 27**, 259
 — -lösungen, Ursachen der Leitfähigkeit von, Mándoki u. Polányi. **R. 28**, 41
 — zur Klebmittelherstellung, Einfluß der Herstellungsmethode auf Verwendbarkeit von, Buttermann. **R. 28**, 48
- Kataphorese. **R. 28**, 239
- Kautschukarten, natürliche und künstliche, Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf, Kirchhof. **O. 27**, 311
 — -chemie, Fortschritte im Jahre 1919, Fonrobert. **O. 27**, 316
 — Einfluß von Licht- und Sauerstoff auf, Porritt. **R. 28**, 232
 — -ersatzmittel, ein neues, Gösel. **27**, 42
 — im Jahre 1919, Jahresbericht, Fonrobert. **O. 27**, 316
 — -milchsaft-Koagulation, Verfahren zur. **P. B. 27**, 207
 — nicht vulkanisiert, Lichtwirkung auf, Repont. **R. 28**, 186
 — -pflaster, Wiederherstellung trocken gewordener, Schmatolla. **R. 27**, 268
 — -sole, Aenderungen durch Licht, Stevens. **R. 28**, 219

- -vulkanisation, Wirkung gewisser organischer Katalysatoren bei der, Kratz, Flower, Coolidge. R. 28, 309
- Keimbildung in übersättigten Rohrzuckerauflösungen, van Ginneken. R. 27, 197
- reagens, die Entwicklung als, Lüppo-Cramer. O. 28, 25
- -wirkung, kolloidchemische Studien über die, Sekera. O. 28, 254
- Keramische Prozesse und kolloidchemische Erscheinungen, Bleininger. R. 28, 47
- Kieselgele, Versuche an amerikanischen, Rideal. R. 28, 218
- -säure-Amylodextrin-Präparat, Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, kolloidlöslichen. P. B. 28, 310
- -säuredarreichung bei Lungentuberkulose, zur Methotik der, Kühn. R. 27, 262
- -Deckpuder als Verbandstoffsparer, Heidelberger. 27, 94
- -gel, Beweise für die Zsigmondy'sche Auffassung des, Anderson. R. 28, 219
- -gel, Studien über das, Schwarz. O. 28, 77
- -und Silikate, Le Chatelier. B. 28, 142
- -zur physiologischen Wirkung der, Schuhbauer. R. 28, 306
- Kieselsinter von Lustleigh (Devon), Edge. R. 28, 44
- Klebersatzstoffe, Analysen von, Gelms, Linke u. Radlberger. 27, 42
- mittel, Channon. R. 27, 264
- -für verschiedene Stoffe, Parkert. R. 27, 333
- -stoff aus Sulfitablauge, Hüttenes. R. 27, 264
- Knallgaskatalyse durch Palladiummischkristalle, Tammann. R. 28, 41
- Knochenkohle und Kalk, Gredinger. R. 27, 138
- -schwarz und Entfärbungskohlen, Horne. R. 28, 190
- Koagulation von Bromsilbersolen durch Ammoniak, Auerbach. O. 28, 124
- Körner in photographischen Emulsionen, Größe und Empfindlichkeit der, Svedberg. R. 28, 185
- Körperflüssigkeiten, physikalisch-chemische Untersuchungen an, Rusznyak. R. 28, 305
- Kohäsion und Atomvolumen, Ludwik. R. 28, 176
- Kohle für Adsorptionszwecke in den Jahren 1914—1919, Liesegang. R. 27, 269
- kolloide, flüssige, Bechhold. R. 28, 307
- kolloide, flüssige, Skerrett. R. 28, 187
- Kohlen, fossile, Bildung im Zusammenhang mit Verwitterungsvorgängen, Fleißner. R. 27, 203
- Herstellung aktiver, Halen. R. 27, 268
- -hydratlösungen, kolloide, Einfluß auf die peptische Eiweißverdauung in künstlichem Magensaft, Togawa. R. 28, 181
- Oxydation der, Partington. R. 27, 204
- -säurezersetzung in lebenden Zellen, Geschwindigkeit der photochemischen, Warburg. R. 28, 46
- -schwarz, Eigenschaften und Anwendungen, Perrott u. Thiessen. R. 28, 47
- Kohletherapie, theoretische Grundlagen der, Joachimoglu. R. 28, 182
- vegetabilische, Penrose. R. 27, 269
- Kollargol, Herstellung von, Gerasimow. 27, 94
- -therapie des chronischen Gelenkrheumatismus, zur, Böttner. R. 28, 46
- Kollodiumhäutchen, Elastizitätsvermehrung von, de Chardonnet. R. 28, 187
- Lichtempfindlichkeit, Homolka. R. 28, 185
- Kolloidchemie, Bedeutung für die Fortschritte der Physiologie und Pharmakologie, Kestner u. a. 27, 38
- der Eiweißkörper, Pauli. B. 27, 140
- des Brotes V., Beiträge zur, Lüers u. Ostwald. O. 27, 34
- die, des Holzes, seiner Bestandteile und seiner Entstehung, Wislicenus. O. 27, 209
- einige praktische Anwendungen der, Alexander. R. 28, 183
- ein Lehrbuch, Zsigmondy. B. 28, 142
- Geologie und Technik, einige Beziehungen zwischen, Stiny. R. 28, 179
- im Chemikerkalender 1921, v. Hahn. R. 28, 143
- kleines Praktikum der, Ostwald-Wolski. B. 27, 95
- -Nomenklatur, die, Thomas. R. 28, 304
- photographische, aus der, Lüppo-Cramer. B. 27, 96
- und Dispersoidchemie des Gipses, Ostwald u. Wolski. O. 27, 78
- und Photographie, Lüppo-Cramer. O. 28, 25, 90, 174
- und Radiumforschung, Sekera. O. 27, 145
- -chemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Flockungsreaktionen der Antikörper, Doerr. O. 27, 277
- Kolloide Arsenate, über, Klemp u. Gyulay. O. 28, 262
- amphotere, Loeb. R. 27, 199
- der allgemeine Bauplan der, Pauli. O. 28, 49
- kurzer Ueberblick über Physik und Chemie der, The Svedberg. O. 28, 193
- lyophile, Leitfähigkeitserniedrigung und Adsorption durch, Polányi. R. 28, 42
- Metalle, technische Herstellung und Verwendung, Reitstötter. R. 28, 182
- Metalllösungen, Einfluß auf niedere Organismen, Plötho. R. 28, 182
- -Herstellung. P. B. 27, 208
- Präparate, Verwendung in der Medizin, Dahle. R. 28, 181
- Kolloider Schwefel, Polychromie des, Auerbach. O. 27, 223
- Kolloides Silber, über die Farbe von, Schaum u. Lang. O. 28, 243
- Kolloide, Solvatationsmessung, Lüers u. Schneider. O. 28, 1
- Stoffe, Filtrieren mit nicht benetzbaren und nicht porösen Filterelementen, Kruszewski. R. 27, 269
- zur Ermittlung der Refraktion gelöster, Wintgen. O. 28, 5
- Systeme, nicht wässrige, Sproxton. O. 28, 225
- Teilchen, Methode zur Messung, Burton. R. 27, 201
- Theorie der, Wilson. R. 28, 304
- Kolloidgemische, die Quellung der, Handovsky u. Weil. O. 27, 306
- -ladung, die Bestimmung der, Keller. O. 27, 255
- -probe im Liquor cerebrospinalis im allgemeinen und unter Verwendung von Kongorubin, Lüers. O. 27, 177
- -teilchenladung, Ursprung der, Mukherjee. R. 28, 233
- -zustand der Proteine im Hefeauszug, Studien über den, Fodor. O. 27, 58
- -Zustandsänderungen, Untersuchungen über physikalische, Adolf u. Spiegel. R. 28, 41

- Untersuchungen über physikalische, Wagner. R. 28, 94
- Komplement-Inaktivierung durch Licht, Kinetik der, Brooks. R. 28, 179
- Kongorubin, färberisches Verhalten von, Haller. O. 27, 188
- Farbumschlag, zeitlicher Verlauf des, unter Einfluß von Elektrolyten und Schutzkolloiden, Lüers. O. 27, 123
- hydrosol, zur Koagulationsgeschwindigkeit der, in Gegenwart von Harnstoff u. Rohrzucker, Reitstötter. O. 28, 268
- Verwendung zur Kolloidprobe im Liquor cerebrospinalis, Lüers. O. 27, 177
- Kosmetische Artikel, die Herstellung der, Ditmar. 27, 93
- Kottenerzlagerstätten im Buntsandstein der Eifel, Entstehung der, Witte. R. 28, 178
- Kreidemeer, Vorstellungen vom, Wetzel. R. 28, 179
- Kriegsbrote, Einfluß der Gärührung auf die Beschaffenheit unserer, Fornet. R. 27, 267
- Kristalllamelle, Abhängigkeit des Schmelzpunktes einer, von der Dicke, Tammann. R. 27, 259
- festwachsen auf ihrer Unterlage, Zufall oder Gesetz beim, Kalb. R. 28, 44
- gitter, chemische Deutung des, Reis. R. 28, 177
- Kristallisationsverzögerung in übersättigten Lösungen, Cohen u. Moesveld. R. 28, 40
- Kupferlagerstätten, die, von Ray und Miami, Arizona, Ransome. R. 27, 260
- stichduplikate, Anfertigung von, Fleck. R. 27, 206
- Kunsthornmaterial, Herstellung eines neuen, Kasper. R. 27, 334
- Labgerinnung, Einfluß auf die Magenverdauung der Milcheiweißkörper, Leary u. Cheib. R. 27, 268
- Laboratory Manual of elementary Colloid Chemistry, Hatschek. B. 27, 48
- Lackanstriche, Einwirkung sauerstoffhaltigen Wassers auf, Wolff. 27, 93
- härteprüfer, Clemen. 27, 45
- Lackierung, schwarze, Herstellung einer, Anonym. R. 28, 187
- leinöl, Eigenschaften eines guten, Schütze. R. 27, 266
- trocknen, Einfluß farbigen Lichtes, Ragg. 27, 92
- — Einfluß farbigen Lichtes, Vollmann. 27, 93
- — Einfluß farbigen Lichtes, Wolff. 27, 93
- Ladungssinnumkehr von Kollodiummembranen durch dreiwertige Kationen, Loeb. R. 28, 304
- Ladungsumkehr von Membranen durch Wasserstoffionen, Loeb. R. 28, 41
- Umladung organischer Farbstoffe, Bethe. O. 27, 11
- Latentes Bild, die Entwicklungstheorie des, Volmer. R. 28, 308
- Lederausrüstungsgegenstände, Untersuchung und Beurteilung militärischer, Seel, Hils u. Reihling. 27, 42
- Lederersatz, Arnold u. Heinemann. R. 28, 185
- färberei, Fortschritte in der, Rasser. R. 27, 264
- glanzmittel, Herstellung, Krah. R. 27, 267
- Leim, Dehnbarkeitsbestimmung, Hopp. R. 28, 186
- fabrikation, Verfahren zur, Mumford. R. 27, 264
- gallerten, Prüfung der Festigkeit von, Low. R. 28, 95
- Leimleder, Verarbeitung zu Leim, Anonym. 27, 42
- zum Waschen und Färben von Wolle, Wirkung und Vorteil bei Anwendung von, Rinoldi. R. 28, 309
- Leinöl und sein Kriegersatz in den graphischen Gewerben, Rübenkamp. R. 27, 266
- Lezithinlösungen in Ölen und Fetten, Herstellung hochprozentiger, Fischer. 27, 93
- Lichenindruck, der, Fleck. R. 27, 206
- Lichthof-Schutzschichten, Lüppo-Cramer. R. 28, 185
- -pausverfahren, Wandrowsky. B. 28, 95
- -polarisation in trüben Medien, v. Hauer. R. 28, 304
- Liesegang-Phänomen, das, Hatschek. R. 28, 41
- -sche Schichtungen, eine Reihe von abnormen, Hatschek. O. 27, 225
- Lignit, der, Verdier. R. 28, 190
- Lineaturen und Rastern auf Glas, Herstellung von mikroskopisch feinen, Renger-Patzsch. R. 28, 185
- Lipoiden-Nachweis in Pflanzenzellen, Czapek. R. 28, 309
- Lipolytische Enzyme in Olivenöl, Rector. R. 28, 188
- Liquor carbonis detergens, über, Herxheimer u. Altmann. R. 27, 268; R. 28, 46
- cerebrospinalis, die Goldsolreaktion im, Weigelt. R. 28, 183
- — die Kolloidprobe im, Lüers. O. 27, 177
- — Kolloidreaktionen im, Bonsmann. R. 28, 181
- Literatur-Uebersicht. 27, 326; 28, 132
- Lithium metasilikatmonohydrat, über, Vesterberg. R. 27, 263
- Löslichkeit und Adsorption, Georgievics. O. 28, 253
- Lösungen, gelatinierende, die innere Reibung der, Hess. O. 27, 154
- -mittel und Lackbeschaffenheit, Wolff. R. 27, 267
- London, physikalische Eigenschaften, Ackermann. R. 28, 239
- Lotional, Sachs. 27, 95
- Luftströme, aufsteigende, Elektrostatik der, Seeliger. R. 27, 198
- Magenblutungen, zur Therapie der, Decker. R. 28, 181
- -salzsäure, Bedeutung der, Michaelis. R. 28, 180
- Margarineindustrie, kolloidchemische Probleme in der, Clayton. O. 28, 202
- Marmeladen-Erzeugung, die, Weinwurm. 27, 46
- Membranfilter, chemische Analyse, Zsigmondy u. Jander. R. 27, 269
- Wirkung und Anwendung in Wissenschaft und Technik, Bachmann. R. 27, 138
- und Narkose, Schulze. R. 28, 180
- Menschenharn, über die adialysablen Bestandteile des, Pribram u. Herrnheiser. R. 28, 180
- Metallanlauffarben, über, Tammann. R. 27, 200
- Metallfilm mit lichtempfindlicher Emulsion überzogen, Werthen. 27, 41
- -hydrosol, elektrokolloide, Herstellung, Chem. Fabr. von Heyden. P. B. 28, 192
- -reinigungsmittel, einfaches, Anonym. R. 27, 334
- -stücke, Nachweis verschieden edler Teile an, Kyropoulos. R. 28, 178
- -wirkung auf Bakterien, die oligodynamische, Süpfle. R. 28, 307
- -wirkung, oligodynamische, Acel. R. 28, 181

- Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie und Monotropie, Cohen u. Moesveld. R. 28, 40
 — der Metalle als Folge von Allotropie usw., Cohen u. Bruins. R. 28, 40
- Mikrotechnische Notizen, Naumann. R. 27, 139
- Milch, warum gerinnt die? Gehring. R. 27, 268
- Mineralogische Beobachtungen in den Lagerstätten des Otaviberglandes, D. S. W.-Afrika, Schneiderhöhn. R. 27, 261
 — öle, Gefrieren von, Lantos. R. 27, 266
 — ölschmierfähigkeit, Verbesserung der, Anonym. R. 27, 334
 — stoffe, Verwendung zu Backpulvern, Grünhut. 27, 94
- Molekulartheorie, Methode zur Prüfung der, Szent-Györgyi. R. 28, 305
- Molybdit, Vorkommen, Entdeckung, Bestimmung, Bonardi. R. 28, 183
- Montanwachs und seine Bedeutung für die Schmiermitteltechnik, Pomeranz. R. 27, 334
- Moor, Geheimnisse des, Wehrhahn. R. 27, 261
- Muskelkontraktion, Kohlensäuredruck oder Eiweißquelle als Ursache der, Wacker. R. 28, 181
- Nahrungsmittelchemie, Probleme und Aufgaben der, Eichwald. B. 28, 310
- Nanoplanktonleben des Süßwassers, Methode zum Studium des, Naumann. R. 27, 139
- Narkosetheorie, Beiträge zur, Redonnet. R. 27, 261
 — Beitrag zur, Knaffl-Lenz. R. 28, 46
- Naßaufbereitung, Rolle der Schutzkolloide bei der, Nathanson. R. 28, 184
- Natriumamalgam, Zersetzung durch Wasser, Müller u. Riedel. R. 27, 259
 — silberthiosulfat, über die Reduktion des, mit Hydrosulfit, Steigmann. O. 27, 249
 — Reduktion mit Hydrosulfit, Steigmann. O. 28, 29
- Neol-Entwickler, Mente. R. 28, 308
 — neue Entwicklersubstanz, Lüppo-Cramer. R. 28, 185
- Nephelometer, über ein neues, und die Prinzipien der nephelometrischen Messungen, Kleinmann. O. 27, 236
- Nephelometrische Messungen, die Prinzipien der, Kleinmann. O. 27, 236
- Netzheliogravüre mit ätzfähiger Chromsilbergelatineübertragung auf Kupfer, v. Schrott. 27, 40
- Neuberg's Gärungstheorie, physikalisch-chemische Bemerkungen zu, Ostwald. R. 27, 267
- Neuheiten, therapeutische, im Jahre 1918, Rabow. 27, 95
- Niederschlagsbildung, periodische, und Elektrolytfällung, Sekera. O. 27, 28
- Nitratlagerstätten, die chilenischen, Whitehead. R. 28, 44
- Nitrierzellstoff für die Pulverfabrikation, Brauchbarkeit von, Will. 27, 44
- Nitrozellulose, Robertson. O. 28, 219
 — lacke, Verwendung zur Lederzurichtung, Anonym. 27, 44
 — lösung durch Aether-Alkohol, zur Theorie der, Highfield. R. 28, 232
- Nonylsäure, Einwirkung auf die Hefezelle und die Gärung, Windisch, Henneberg u. Dietrich. R. 28, 189
- Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an Wasser und wässrigen Salzlösungen, Stocker. R. 28, 93
 — von Bakterienaufschwemmungen, Einfluß erhöhter Temperatur auf die, Gildemeister. R. 27, 261
- Oeladsorption durch Pigmente, Gardner u. Coleman. R. 28, 188
- Oele, die Polymerisation der, Wolff. O. 27, 183
 — feldemulsionen, Sherrick. R. 28, 188
 — isolierung, Einwirkung von Staubteilchen auf die, Hirobe, Ogawa u. Kubo. R. 27, 267
 — pigmentverfahren, zur Theorie des, Wurm-Reithmeyer. R. 27, 264
 — reinigung, die, Lach. R. 28, 186
 — viskosität, relative, bei Zimmertemperatur, Sammet. 27, 92
 — zähigkeit, Oelschläger. 27, 46
- Oligodynamie des Silbers, zur, Doerr. R. 28, 46
- Oligodynamische Metallwirkung auf Bakterien und höhere Pflanzen, Köhler. R. 27, 262
 — — eine, in der Natur, Emslander. O. 27, 254
- Opiumextrakt, die chemischen Vorgänge bei der Herstellung von, Heiduschka u. Schmid. 27, 94
- Oszillarienbewegung, zur Kenntnis der, Schmid. R. 27, 139
- Oxalate in Pflanzengeweben, Nachweis der, Plahl. R. 28, 191
- Ozokerit vom Thrall-Oelfeld, Schoch. R. 27, 334
- Papierabsorptionsvermögen, Methode zur Bestimmung des, Reed. 27, 43
 — gewebe, Imprägnieren von, Heyl & Co. R. 27, 265
 — waschen in Großdampfwäschereien, Anonym. R. 27, 138
- Papierleimen, Klemm. R. 27, 265
 — leim, Herstellung von, Mitscherlich. R. 27, 265
 — leimung, Emulgierungen für die. P. B. 27, 336
 — im Holländer. P. B. 28, 48
 — Untersuchungen über, Aschan. 27, 43
- Paraffine, natürliche und veränderliche Eigenschaften der, Ljubowski. 27, 45
- Paratyphuskolonien, Heim. R. 27, 270
- Patentbesprechungen. 27, 144, 206, 336; 28, 48, 143, 192, 310
- Patente, neue. 27, 96, 144, 208, 272; 28, 96, 144, 192, 311
- Pechpräparate, technische, Fischer. R. 27, 266
- Pepsinbestimmung in achylischen Probemahlzeiten, über, Norgaard. R. 28, 180
 — wirkung, zum Mechanismus der, Gyemant. R. 28, 45
 — zur äußerlichen Behandlung von epidermalen, kutanen und subkutanen Krankheitsprozessen, Unna. R. 27, 205
- Peptisation, einige Beobachtungen über, Chatterji u. Dhar. O. 28, 235
 — von Eisenarseniat und -phosphat und Bildung von Gallerten, Holmes u. Arnold. R. 27, 198
- Pepton für bakteriologische Zwecke, Herstellung, Steusing. R. 27, 270
- Perkaglyzerinsalben, Saalfeld. R. 27, 137
- Perlmutterglas, Herstellung, Schwarzbach. R. 28, 47
- Permeabilitätsänderung der Nerven bei Narkose und Erregung, Verzer. R. 28, 181
- Pflanzenzellen, lebende, Einfluß von Metallsalzen auf die Diastase in, Langer. R. 27, 202
- Pflasterankleben auf der Rückseite, Liesegang. R. 28, 190
 — gutklebende, Bandoli. 27, 93

- Pharmazeutische Spezialitäten, neue im 2. Halbjahr 1918, Anonym. **27**, 93
- Phasenumkehr in Emulsionen durch Elektrolyte, Bhatnagar. **O. 28**, 206
- Phenole als Beizenfarbstoffe, Möhlau. **R. 27**, 264
- Phosphatide und Sterine, Studien zur Biochemie der, Brinkmann u. van Dam. **R. 23**, 306
- Photochemie, allgemeine, Plotnikow. **R. 28**, 310
- Photochlorid, über die Farbe von, Schaum u. Lang. **O. 28**, 243
- Photographien, expressionistische, Ganga. **R. 27**, 206
- und Kolloidchemie, Lüppo-Cramer. **O. 28**, 25, 90, 174
- Wissenschaft und Technik der, Ganga. **R. 27**, 206, 333
- Photographische Chemie, Liesegang. **B. 27**, 336
- Papiere, Messung des Glanzes, Kieser. **R. 27**, 263
- Prozesse, zur Theorie der, Weigert. **27**, 41
- „Physikalische Theorie“, die, der pharmakologischen Wirkungen. Zu Traube's Abhandlung, Heubner. **R. 27**, 268
- Physik, Schwankungserscheinungen in der, Fürth. **B. 27**, 335
- Piezochemie kondensierter Systeme, Cohen u. Schut. **B. 27**, 206
- Pigmentbildung in der Haut, das Problem der, Bloch. **R. 27**, 139
- Pilzkulturen, gegenseitige Wachstumshemmung bei, Liesegang. **R. 28**, 179
- Plasmaviskosität, Methode zur Messung der, Heilbronn. **R. 27**, 201
- Plastische Massen, Blücher. **R. 28**, 187
- — neuere, Ersatz und Verwendbarkeit, Reko. **R. 28**, 187
- Polanyi'sche Adsorptionstheorie, Prüfung der, Berényi. **R. 28**, 41
- Polychromie des kolloiden Schwefels, über, Auerbach. **O. 27**, 223
- Polydisperse Systeme, zur Viskositäts-Konzentrationsfunktion, Lüers u. Schneider. **O. 27**, 273
- Polymerisation der Oele, die, Wolff. **O. 27**, 183
- Polypeptide, Studien über die Adsorption durch Tierkohle, Abderhalden u. Fodor. **O. 27**, 49
- Polysaccharide, die, Pringsheim. **B. 27**, 335
- zur Chemie der, Herzfeld u. Klinger. **R. 28**, 306
- Potentialsprung, über den, usw., Freundlich. **O. 28**, 240
- Präzipitation, einige Beobachtungen über, Chatterji u. Dhar. **O. 28**, 235
- Problem des Todes, das, Schleich. **B. 28**, 48
- Proteine im Hefeauszug, Studien über den Kolloidzustand der, Fodor. **O. 27**, 58
- physikalische Eigenschaften der, Loeb. **R. 28**, 177
- -studien, Sørensen. **R. 28**, 94
- Protoplasmaaktivierung, zur Frage der, Voigt. **O. 27**, 175
- Puffersystem primäres Phosphat-Bikarbonat-freie Kohlensäure, Windisch u. Dietrich. **R. 27**, 260
- Putzmörtel, wetterfester farbiger, Sachse. **R. 27**, 263
- Pyelographie mit kolloidem Jodsilber, Praetorius. **R. 28**, 47
- „Pyelon“, kolloides Jodsilber, Praetorius. **R. 28**, 47
- Pyroxylinlösungen, Messung der Viskosität von, Higgins u. Pitman. **R. 28**, 43
- Quarzglas im keramischen Laboratorium, Tafner. **R. 27**, 205
- Quecksilberpräparate, kolloide, Darstellung therapeutisch wirksamer, Kalle. **27**, 94
- -verbindungen der Oxybenzolsulfokarbonsäuren, Herstellung wasserlöslicher. **P. B. 28**, 144
- organische, Ordinationsweise von, Rupp. **R. 27**, 137
- Quellraster, der, Meyer. **R. 27**, 264
- Quellungsmessung in Kolloiden, Lüers u. Schneider. **O. 28**, 1
- von Kolloidgemischen, die, Handovsky u. Weil. **O. 27**, 306
- Radiometerwirkung, über positive und negative, Gerlach u. Westphal. **R. 27**, 258
- Radiumforschung und Kolloidchemie, Sekera. **O. 27**, 145
- -strahlung, Wirkung auf Rohrzucker und Agar, Fernau. **R. 27**, 259
- Rasterheliogravüre, über, Fishenden. **R. 28**, 185
- Reaktionsprodukte, kolloide, zwischen Kaliumbichromat und Stannosalzen, Witt. **R. 27**, 201
- Referate: Arbeiten technischen Inhalts. **27**, 40, 92, 137, 205, 262, 333; **28**, 47, 95, 183, 307
- Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie. **27**, 258; **28**, 94
- Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie. **27**, 197, 258; **28**, 40, 93, 176, 304
- Arbeiten über Biochemie und Physiologie. **27**, 201, 261; **28**, 45, 179, 306
- Arbeiten über Medizin und Pharmakologie. **27**, 38, 204, 261; **28**, 46, 181, 307
- Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse. **27**, 201, 260; **28**, 43, 177, 305
- Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie. **27**, 203, 260; **28**, 44, 95, 178, 306
- Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie. **27**, 198, 259; **28**, 41, 94, 177, 305
- Refraktion gelöster kolloider Stoffe, zur Ermittlung der, Wintgen. **O. 28**, 5
- Reibung, innere, gelatinierender Lösungen, Hess. **O. 27**, 154
- Reifungsverfahren für photographische Halogensilber-Emulsionen. **P. B. 27**, 144
- Reinigungsmittel, Herstellung eines, Prior. **27**, 46
- und Walkseifen, Eigenschaften von, Hayes. **R. 27**, 334
- von Kolloiden durch Dialyse. **P. B. 28**, 144
- Reiskleie, alkaloidische Bestandteile der, Hofmeister. **R. 27**, 334
- Relativitätstheorie, das Weltbild der, Schmidt. **B. 27**, 336
- Resorptions-Geschwindigkeit von Digitalispräparaten aus den Lymphsäcken des Frosches, vergleichende Versuche über, Paranjpe. **R. 27**, 205
- Reziprozitätsregel, über Abweichungen von der, Lüppo-Cramer. **R. 28**, 185
- Rheinisches Schiefergebirge, Betrachtungen über den Aufbau des, Vogel. **R. 27**, 261
- Rizin, Untersuchung durch Interferometer, Hirsch. **R. 27**, 202
- Rohrzuckerauflösungen, Keimbildung in übersättigten, van Ginneken. **R. 27**, 197
- Bewertung, Horne. **R. 27**, 268
- Runzelbildung auf Negativen, Liesegang. **R. 27**, 264

- Sachs Georgi'sche Reaktion, Beitrag zum Wesen der, Mandelbaum. R. 28, 46
- Salbengrundlagen, Dahse. R. 27, 266
- Herstellung von, Bückel. R. 27, 266
- mit erhöhter Benetzungskraft, v. Walther. 27, 46
- Salpetrigsaure Salze, Bildung kleiner Mengen im Pökelfleisch, Auerbach u. Rieß. R. 27, 201
- Salusil in der praktischen Medizin, Kühn. R. 27, 262
- Salvarsangebiet, neuere Entwicklung des, Binz. R. 28, 181
- Salzabsorption durch Pflanzengewebe, Geschwindigkeitsvergleichung der, Stiles u. Kidd. R. 27, 203
- Salze seltener Erden, kolloidchemische Wirkungen der, Doerr. O. 27, 277
- Sandfilter, Ursache und Wirkung, Kieskalt. R. 27, 138
- Saponinzusatz bei Tonwaschmitteln, Ueberflüssigkeit von, Buchner. 27, 45
- Schäumen, schlechtes, abgenutzter Reste von Seifenstücken, Holde. R. 28, 188
- -verhinderung, Fiske. 27, 45
- Schaumschwimmverfahren, Abscheiden der Erzbestandteile mittelst, Minerals Separated Ltd. P. B. 28, 192
- Schilddrüse, Uebergang der inneren Sekretion der, ins Blut, Rogoff. R. 27, 202
- Schmiermittelgebiet, technisches und wirtschaftliches zum, Frank. R. 27, 334
- -ölersatzmittel, Erhöhung ihrer Aufnahmefähigkeit für kolloiden Graphit. P. B. 27, 207
- -seifen, gestreckte, Herstellung, Berzell. R. 28, 188
- -vorrichtung-Füllung in Form wässriger Emulsionen. P. B. 27, 207
- Schüttelmixturen, über glyzerinfreie, Herxheimer u. Nathan. 27, 94
- Schüttgelb und Schüttgelbimitationen. 28, 301
- Schuhcreme, Herstellung, Marschalk. 27, 46
- -cremefabrikation, neue Lösungsmittel für die, Schrauth. 27, 92
- Schutzkörper für flüssige Arzneizubereitungen, Stich. 27, 46
- -kolloide, Studien über, Gutbier u. Beckmann. O. 28, 167
- Schwammtheorie der Gele usw., Procter. R. 28, 213
- Schwankungserscheinungen in der Physik, Fürth. B. 27, 335
- Schwarzfarben in der Anstrichtechnik, die, Anonym. R. 27, 266
- Schwefel, elastischer, Iredale. O. 28, 126
- -farbstoffe, über den Aufbau hochgeschwefelter, Zänker. 27, 41
- -kolloider, eine biologische Wirkung des, Duhamel. R. 27, 204
- — über Polychromie des, Auerbach. O. 27, 223
- Schwefelsäure im Leder, Bestimmung, Thomas. R. 28, 186
- -konzentrierte, Einwirkung auf Kautschukarten, Kirchhof. O. 27, 311
- -tonung, von der direkten zur indirekten, Mente. R. 27, 264
- Schwimmaufbereitung, die, vom kolloidchemischen Standpunkt, Vageler. R. 27, 205, 333
- -verfahren, aus der Praxis der, Mewes. R. 28, 184
- -vermögen, experimenteller Beitrag zur Kenntnis des, Schranz. R. 28, 184
- Sedimentierung, Untersuchung über, Rona u. György. R. 28, 177
- Seidebeschweren mittelst Hämatoxylin, Müller. 27, 41
- Seidenabfall, Entgummierung von, Anonym. R. 28, 309
- Seifeersatz durch anorganische Kolloide, Möglichkeit des, Weißenberger. O. 27, 69
- Seifen, abnorme Erscheinungen an, Z. R. 28, 189
- -füllen mit Pflanzenstoffen, Verfahren zum, Schwalbe. 27, 92
- -kolloidchemische Studien an, Fischer u. Hooker. R. 27, 334; 28, 188
- -lösungen als Typ kolloider Elektrolyte, Mc Bain. 27, 44
- -lösungen, über, Mc Bain. R. 28, 218
- -reaktionen mit Indikatoren, Fischer u. Hooker. R. 27, 334
- -schäumen, Leimdörfer. 27, 45
- und Oele zum Befeuchten von Seidengeweben, Edwards. R. 28, 188
- Selbstdiffusion in geschmolzenem Blei, die, Hevesy. R. 28, 304
- Selen, über kolloides, Meyer. R. 27, 200
- Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen im Zitratblut usw., Plaut. R. 27, 262
- Seren, normale und immune, Goldzahl elektrolytfreier Eiweißfraktionen von, und deren sensibilisierende Wirkung auf Suspensionskolloide, Reitstötter. O. 28, 20
- Serumalbumin, Wirkung der Elektrolyte auf, Szent-Györgyi. R. 28, 305
- -einfluß auf die Phagozytose von Kohle und Amylum, Ouwelen. R. 27, 261
- -filtrat, kolloidfrees, Cushny. R. 28, 179
- -reaktionen, spezifische, mit einfachen Substanzen von bekannter Konstitution, Landsteiner. R. 28, 46
- Silber, Bildung von kolloidem, in den Entwicklerlösungen, Lobel. R. 28, 308
- -präparate, bakterientötende Wirkung der, Leschke u. Berliner. R. 28, 46
- -spiegel, haltbare, für optische Zwecke, Mieth. 27, 46
- zur Oligodynamie des, Doerr. R. 28, 307
- Silikate und Kieselsäure, Le Chatelier. B. 28, 142
- -gesteine, künstliche Verwitterung unter Einfluß schwefliger Säure, Flörke. R. 27, 203
- Silikaziegel, Wirkung von Eisenoxyd auf, Rengade. R. 27, 263
- Smoluchowski'sche Formel der örtlichen Verteilung in einem kinetischen Feld, zur Ableitung der, Lorenz u. Eitel. R. 28, 93
- Sol-Gel-Transformation, die reversible, Bradford. O. 28, 214
- Solvatations-Messung in Kolloiden, Lüers u. Schneider. O. 28, 1
- Spalten von Oelen und Fetten, Verfahren und Vorrichtung zum, Böhm. R. 28, 188
- Spalllampenmikroskopie des lebenden Auges, Vogt. R. 27, 270
- Spinnfasern, Neuerungen in der chemischen Technologie der, Färberei, Loewenthal. R. 27, 264
- Stärke-Formaldehyd-Produkte, lösliche, Mabbouc u. Camell. R. 28, 48
- -Zusammensetzung der, Melanby. R. 27, 202
- Staubfall vom 9. März 1918, der, Winchell u. Miller. R. 28, 44
- Steigvermögen der Bakterien, Ursachen des verschiedenen im Filtrierpapier, Klinger. R. 27, 205
- Stiefelwichse, Herstellung, Marschalk. 27, 46

- Strahlung, ultraviolette, Wirkung auf das Blut, Traugoth. R. 28, 47
- Streich- und Spritzlacke, Körnigwerden streichfertiger, Schlick. R. 28, 189
- Streupulver mit erhöhter Benetzungskraft, v. Walther. R. 27, 46
- Stromverstärkungseffekt, ein elektrolytischer, Reichenstein. R. 28, 177
- Strophantus Kombe-Samen, Untersuchung über, Samaan. R. 27, 268
- Sulfurierte Öle, Versuche über Erniedrigung der Oberflächenspannung, Procter. R. 28, 209
- Suspensionen, Eindicken und Trocknen von. P. B. R. 27, 208
- für die Aufbereitung, Vorbereitung von, Nathanson. P. B. 28, 192
- Herstellung haltbarer. P. B. 27, 206
- Suspensionskolloide, sensibilisierende Wirkung normaler und Immun-Seren auf, Reitstötter. O. 28, 20
- Suspensoid-Koagulation, anorganische, durch Emulsoide, Clayton. O. 28, 233
- Tabletten, schnell zerfallende, Anonym. R. 27, 335
- Taft und verwandte Gewebe, Imprägnieren von, Bs. R. 27, 334
- Talkum-Reinheitsproben, über die, Anonym. R. 27, 93
- Tauchverfahren, das, Anonym. R. 27, 44
- Technologie des Scheidens, Mischens und Zerkleinerns, Fischer. B. 28, 143
- Teigviskosität, Einfluß der Elektrolyte auf die, Henderson, Fenn u. Cohn. R. 27, 46
- Tetralin, ein neuer Terpinolätersatz, Vollmann. R. 27, 267
- Textilstoffe, Wasserdicht- und Weichmachen von, Meyer. R. 27, 265
- Theorie der Elektroendosmose, Versuche zur, Mc Bain u. Darke. R. 28, 239
- Thermokräfte in einem chemisch homogenen Leiterkreise, Borelius. R. 28, 93
- Thrall-Oelfeld, das, Udden u. Bybee. R. 28, 41
- Thrombozyten mit Blutgerinnung, ultramikroskopische Studien über, Stübel. R. 27, 140
- Tierhautfärbungen durch o-Vanillin und o-Protocatechualdehyd und die Aldehydgerbung, Gerngroß. R. 28, 48
- Titration mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator, Windisch u. Dietrich. R. 28, 44
- Ton, Beziehungen zwischen Brenntemperatur und Porösität eines plastischen oder halbtrockenen, Bleininger. R. 27, 263
- Tone, Koagulation der, Odén. R. 27, 204
- Tonen silberhaltiger photographischer Papiere, gebräuchliche Methoden zum verschiedenfarbigen, Seyewetz. R. 28, 308
- Ton, kolloider, in der Seifenfabrikation, Weston. R. 28, 189
- Tonungsprozeß, der, im Lichte der neuesten Forschungen, Schimetschek. R. 28, 308
- Torsionsviskosimeter von MacMichael, Herschel. R. 28, 305
- Toxidermie durch einige kautschukfreie Pflaster, Liesegang. R. 28, 307
- Trinkwasser, Entmanganung von, Tillmans. R. 27, 137
- im Felde, Selbstbereitung von einwandfreiem, Jötten. R. 27, 46
- Trübungsmesser, neuer, für Lösungen von Gelatine, Zellulose und Firnisse, Sheppard. R. 28, 43
- Tuberkelbazillen im Sputum, Nachweis, v. Angerer. R. 27, 139
- zur Kenntnis der Biologie und antigenen Wirkung der, Uhlenhuth u. Jötten. R. 27, 262
- Tuberkulose, Beeinflussung durch wachslösliche Stoffe, Stoelzner. R. 28, 182
- Trockenpulverherstellung von Ölen, Harzen, Wachsen usw., Marcus. R. 28, 188
- Tyndallphotometer, einfaches, für Koagulationsstudien, Sekera. O. 28, 172
- Tyrosinase, Zerlegung in Komponenten, Haehn. R. 28, 43
- Ueberführungsapparat, ein neuer, Steigmann. O. 27, 37
- Ultrafilterherstellung, einfache Methode zur, Knäffl-Lenz. O. 27, 313
- -filtration, die großtechnische, Schmidt. R. 28, 178
- -marin, über, Bock. R. 27, 205
- Umladung und Ladung organischer Farbstoffe, Bethe. O. 27, 11
- Urease, zur Kenntnis der, Rona u. György. R. 28, 180
- Uviollampen zum Bleichen und Eindicken von Leinöl, W. H. R. 27, 267
- Vaselinreinigung, Anonym. R. 27, 93
- Vasotonische Substanzen, Wirkung einiger, auf überlebende Gefäße, Rothlin. R. 28, 180
- Vegetabilischer Gummi in Nahrungsmitteln, Entdeckung von, Cook u. Woodman. R. 27, 267
- Verbindungen, homochemische, über, v. Weimarn. O. 28, 97
- Vergoldung von Amikronen einiger Kolloide, Börjeson. O. 27, 18
- Viskose-Kunstseide, Spinnen von, Vorhave. R. 28, 309
- Viskosimeter, vorgeschlagene Form für, Cope. R. 27, 201
- Viskosität heterogener Systeme, Beitrag zur Theorie der, Heß. O. 27, 1
- -Konzentrationsfunktion polydisperser Systeme, zur, Lüers u. Schneider. O. 27, 273
- -messungen, Faust. R. 27, 201
- -theorie heterogener Systeme, Beitrag zur Abhandlung von R. Heß über, Einstein. O. 27, 137
- von Blutkörperchen-Suspensionen, Hatschek. O. 27, 163
- Vulkanisat in Benzol, Gelbildung von, Stevens. R. 28, 218
- Wachstumserscheinungen des Kupfers, Silbers und Goldes, Beutell. R. 28, 44
- Wachsuntersuchung, Fabris. R. 27, 45
- Wäschestoffe, seifenhaltige, Verhütung des Vergilbens, Weiß. R. 27, 266
- Wagenfette und Wagenschmierer, Hacker. R. 28, 188
- Waschmittel, flüssige, Anonym. R. 27, 44
- leimhaltige, Bestimmung von Fettsäure und Harzsäure in, Wagner. R. 27, 93
- pastenförmiges, Bärlocher. R. 27, 45
- Wasserbestimmung in Petroleum, bequeme Methode zur, Dean u. Stark. R. 28, 188
- -Elektrifikation, Einfluß einer geringen Modifikation der Kollodiummembran auf die, Loeb. R. 27, 200

- Wasserfilter, weitere Untersuchungen über, Spitta. R. 27, 269
- -glas für Klebzwecke, kolloidchemische Methode zur Vermehrung des Volumens von, Malcolmson. R. 28, 186
- -stoffdarstellung, Eisenerze zur, v. Skopnik. R. 27, 263
- -stoffsuperoxyd als Lösungsmittel, Bamberger u. Nußbaum. R. 28, 187
- -lösungen, Bestimmung und Aufbewahrung, Kolthoff. R. 27, 268
- Weizengebäcke, Einfluß verschiedener Hefemengen bei, Fornet. R. 27, 267
- -kleber, kolloide Quellung von, Lüers u. Ostwald. O. 27, 34
- Weltbild der Relativitätstheorie, das, Schmidt. B. 27, 336
- Wulfenit, Konzentrierung und Sonderung von Baryt, Bonardi. R. 28, 183
- Zahncreme und Zahnpasten, Berge. R. 28, 189
- -karies, biologische Studien über, Walkhof. R. 27, 262
- — über Entstehung der, Lohmann. R. 28, 307
- -putzmittel, über, Anonym. 27, 93
- Zellstoffschleime, zur Kenntnis der, Schwalbe u. Becker. R. 27, 265
- -titrieren, über, Qvist. R. 27, 265
- Zelluloseazetat, Chemie des, vom kolloidchemischen Gesichtspunkt, Esselen jr. R. 28, 187
- -lösungen, Viskosität einiger, Barr u. Bircumshaw. O. 28, 223
- Zellulose, das Adsorptionsvermögen der, Rona u. Michaelis. R. 28, 94
- lösungen, Viskosität von, Gibson. R. 28, 309
- Zellulosepräparate, Gelatinierung. P. B. 28, 144
- -xanthogenat, Darstellung, Coustauld, Glover u. Wilson. R. 28, 187
- Zementarten, Einfluß verdünnter Sulfatlösungen auf Raumbeständigkeit der, Passow u. Schönberg. R. 27, 263
- über porösen, Platzmann. R. 28, 184
- und Mörtelforschung, Aufgaben der, in Wissenschaft und Technik, Kühl. R. 28, 308
- Zeolithe, Wasserbindungen in den, Weigel. R. 27, 204
- Zerealienreifung, Studien über die, Lüers. R. 28, 45
- Zerteilung, Einfluß der, auf die Schmelztemperatur, Meißner. R. 27, 259
- Zimtsäuren, optisch aktive, und die bei ihrer Bildung entstehenden Zinnamate der Weinsäure, Erlenmeyer u. Hilgendorff. R. 28, 43
- Zink- und Bleilagerstätten des Joplinbezirks, Ursprung der, Siebenthal. R. 28, 95
- Zinnsäurekristalle, künstlich erhaltene, Neumann-Spallart. R. 28, 307
- Zinn, Verhalten gegen destilliertes Wasser, Jermstadt u. Gaule. 27, 94
- Verhalten gegen destilliertes Wasser und medikamentöse wässrige Lösungen, Jermstadt u. Gaule. R. 27, 268
- Zucker, reduzierende, gravimetrische Bestimmung in Zuckerrohrprodukten, Mende u. Harris. R. 27, 269
- -reinigung durch Diatomeenerde, Anonym. R. 27, 138
- -rohrprodukte, die Farbe von, und ihre Entfärbung, Zerban u. Freeland. R. 27, 269
- -verteilung, physiologische, auf Plasma und Körperchen, Brinkmann u. van Dam. R. 28, 45
- Zyanidlösungen, Oelflotationin, Tippet. R. 28, 184

BAND XXVIII

JUNI 1921

HEFT 6

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker
herausgegeben von**Prof. Dr. Wolfgang Ostwald**

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

INHALTS-VERZEICHNIS:

Schaum, K., und H. Lang (Gießen), Ueber die Farbe von Photochlorid und von kolloidem Silber. I. (mit 2 Abb.)	243
Freundlich, H., und Marie Wreschner (Dahlem), Ueber den Einfluß der Farbstoffe auf die Elektrokapillarkurve (mit 2 Abb.)	250
Georgievics, G. , Adsorption und Löslichkeit	253
Sekera, F. (Wien), Kolloidchemische Studien über die Keimwirkung (mit 1 Abb.)	254
Freundlich, H., und A. Nathansohn (Dahlem), Ueber die Lichtempfindlichkeit des Arsentrisulfidsols	258
Klemp, G., und J. v. Gyulay (Budapest), Ueber kolloide Arsenate. II. (mit 10 Abb.)	261
Reitstötter, J. (Bomlitz, Hannover), Zur Koagulationsgeschwindigkeit von Kongorubinhydrosolen in Gegenwart von Harnstoff und Rohrzucker	268
Ackermann, A. , Die mikroskopischen Formen des Eisenrosts (mit 7 Abb. und 2 Tafeln)	270
Moeller, W. (Hamburg), Die Gerinnungserscheinungen in Gelatine-Chlornatriumlösungen	281
Literatur-Uebersicht	290
Referate: Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	304
Arbeiten über allgemeine Kolloidchemie	304
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie	305
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse	305
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie	306
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	306
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	307
Arbeiten technischen Inhalts	307
Bücherbesprechungen	308
Patentbesprechungen	308
Neue Patente	309
Notizen	309
Autorenregister	310
Sachregister	338

Verlag von THEODOR STEINKOPFF, Dresden und Leipzig

Ständige Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift:

Dr. N. H. Alcock, London
 Prof. Dr. J. Amann, Lausanne
 Prof. Dr. H. Ambronn, Jena
 Prof. Dr. K. Arndt, Charlottenburg
 Prof. Dr. H. Aron, Breslau
 Prof. Dr. A. Ascoli, Mailand
 Prof. Dr. M. Ascoli, Univ. Catania
 Priv.-Doz. Dr. W. Bachmann, Univ. Göttingen
 Prof. Dr. J. W. McBain, Univ. Bristol
 Prof. Dr. C. Barus, Brown Univ. Providence, Rhode Island U.S.A.
 Prof. Dr. W. M. Bayliss, Un. Coll. Lond.
 Prof. Dr. H. Bechhold, Inst. f. exp. Therapie, Frankfurt a. M.
 Prof. Dr. C. Benedicks, Stockholm
 Doz. Dr. J. Billiter, Univ. Wien
 Prof. Dr. W. Biltz, Bergak. Clausthal
 Prof. Dr. F. Bottazzi, Univ. Neapel
 Prof. Dr. G. Bredig, Techn. Hochschule, Karlsruhe
 Dr. H. Brehm, Berlin
 Prof. Dr. G. Bruni, Univ. Padua
 Prof. Dr. B. H. Buxton, New York
 † Geheimr. Prof. Dr. O. Bütschli, Zoolog. Inst. Univ. Heidelberg
 Prof. Dr. M. Ch. Dhéré, Physiol. Inst. d. Univ. Freiburg (Schweiz)
 Dr. R. Dittmar, Graz
 Hofrat Prof. Dr. C. Doelter, Wien, Miner. Institut der Universität
 Priv.-Doz. Dr. J. Donau, Hochsch. Graz
 Prof. Dr. F. G. Donnan, Un. London
 Prof. Dr. W. P. Dreaper, London
 Prof. Dr. G. Dreyer, Oxford
 Dr. J. Duclaux, Paris, Institut Pasteur
 Prof. Dr. A. Dumanski, Landwirtschaft. Inst. Woronesch
 Prof. Dr. P. Ehrenberg, Breslau
 Prof. Dr. F. Ehrenhaft, Wien
 Brauereibes. F. Emslander, Regensb.
 Prof. Dr. H. v. Euler, Univ. Stockholm
 Dr. E. Fickende, Viktoria
 Prof. Dr. A. Findlay, University of Aberdeen, Chemistry Depart.
 Prof. Dr. M. H. Fischer, Cincinnati
 Priv.-Doz. Dr. A. Fodor, Halle, Physiol. Institut
 Dr. E. Fouard, Paris, Inst. Pasteur
 Prof. Dr. Walter Frei, Zürich, vet.-patholog. Institut der Universität
 Prof. Dr. H. Freundlich, Zehlendorf
 Prof. Dr. G. Galeotti, Univ. Neapel
 Dr. N. Gaidukov, Jena
 Prof. Dr. G. v. Georgievics, Prag
 † Prof. Dr. Goppelsroeder, Basel
 Prof. Dr. A. Gutbier, Stuttgart

Dr. R. Haller, Großenhain
 Dr. H. Handovsky, Pharmakol. Institut, Göttingen
 Dr. W. B. Hardy, Univ. Cambridge
 Wm. Harrison, Manchester
 E. Hatschek, London
 Prof. Dr. L. J. Henderson, Cambridge, Harvard-University (Mass.)
 Prof. Dr. V. Henri, Sorbonne Paris
 Prof. Dr. A. Herzog, Textilsch. Sorau
 Prof. Dr. O. Herzog, Hochschule Prag
 Prof. Dr. D. Holde, Gr.-Lichterfelde
 Prof. Dr. R. Höber, Univ. Kiel
 Prof. K. Jnouye, Mediz. Fakultät der Univ. Kyoto, Japan
 Prof. Dr. G. van Ijsteron, Techn. Hochschule, Delft.
 J. H. Johnston, Hampton (Engl.)
 † Prof. Dr. E. Jordis, Univ. Erlangen
 Prof. Dr. M. Kimura, Univ. Kyoto
 Prof. Dr. V. Kohlschütter, Univ. Bern
 Prof. Dr. O. Kröhnke, Berlin-Wilm.
 Prof. Dr. H. R. Kruyt, Univ. Utrecht
 Prof. Dr. A. Lampa, Prag
 Prof. Dr. K. Landsteiner, Wien
 Prof. Dr. I. Leimdörfer, Budapest
 Prof. Dr. L. Lichtwitz, Altona
 Raph. E. Liesegang, Frankfurt a. M.
 Prof. Dr. R. S. Lillie, Mar. Biological Laboratory, Woods Hole, Mass.
 Prof. Dr. J. Loeb, New York
 Prof. Dr. S. Loewe, Dorpat
 Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden
 Priv.-Doz. Dr. H. Lüers, Wiss. Lab. f. Brauerei, München
 Dr. Lütppo-Cramer, München
 Prof. Dr. G. Malfitano, Paris, Inst. Past.
 Prof. Dr. G. Mann, Tulane Un. U.S.A.
 Prof. Dr. B. M. Margosches, Brünn
 Prof. Dr. A. P. Mathews, Univ. Cincinnati
 Dr. André Mayer, Paris, Coll. France
 Prof. Dr. W. Mecklenburg, Charlottenburg
 Prof. Dr. L. Michaelis, Berlin
 Dr. A. Müller, Fürstenwalde, Spree
 Prof. Dr. E. Müller, Dresden
 Prof. Dr. C. Neuberg, Univ. Berlin
 Pr.-Doz. Dr. Sv. Odén, Upsala
 Prof. Dr. W. Osborne, Univ. Melbourne, Vikt. Australien
 Geheimrat Prof. Dr. C. Paal, Univ. Leipzig, Inst. f. angew. Chemie
 Prof. Dr. N. Pappadà, Univ. Cremona
 Prof. Dr. E. Paternò, Univ. Rom
 Prof. Dr. W. Pauli, Wien

Priv.-Doz. Dr. P. Pawlow, Univ. Odessa
 Prof. Dr. L. Pelet-Jolivet, Lab. de Chim. industr. Univ. Lausanne
 Prof. Dr. J. Perrin, Paris, Sorbonne
 Dr. O. Porges, Wien
 Prof. Dr. H. R. Procter, Univ. Leeds
 Prof. Dr. G. Quincke, Un. Heidelberg
 Prof. Dr. E. Ramann, Un. München
 Prof. Dr. W. Ramsden, Oxford
 Prof. Dr. L. Rhumbler, Münden
 Prof. Dr. T. B. Robertson, Toronto, Can.
 † Prof. Dr. P. Rohland, Stuttgart
 Prof. Dr. W. Ruhland, Univ. Halle
 Prof. Dr. A. Sabanejeff, Univ. Moskau
 Prof. Dr. M. Sameš, Univ. Laibach
 Priv.-Doz. Dr. A. Scala, Univ. Rom
 Prof. Dr. O. Scarpa, Polytechn. Neapel
 Prof. Dr. H. Schade, Univ. Kiel
 Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Eberswalde
 Franz Sekera, Technische Hochschule, Wien
 Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena
 † Prof. Dr. M. v. Smoluchowski, Univ. Krakau
 Dr. D. Spence, Vize-Präsident der The Norwalk Tire and Rubber Co., Norwalk U.S.A.
 Prof. Dr. K. Spiro, Liestal
 Dr. W. Ssadirow, St. Petersburg
 Staatl. Kautschukprüfungsamt u. Beratungsstelle f. Kautschukhandel u. -Industrie, Delft. (Dir. Dr. A. van Rossem.)
 Prof. Dr. E. Stiasny, Liverpool
 Prof. Dr. The Svedberg, Univ. Upsala
 Prof. Dr. F. Tangl, Budapest
 Prof. Dr. R. Tolman, Berkeley
 Pr.-Doz. Dr. A. Titoff, Moskau
 Priv.-Doz. Dr. C. Thoma, Gießen
 Prof. Dr. L. Vanino, München
 Prof. Dr. E. Wedekind, Hann. Münden
 Prof. Dr. P. P. von Weimarn, Yokohama
 Geheimrat Prof. Dr. E. Wiedemann, Physik. Inst. d. Univ. Erlangen
 Prof. Dr. G. Wiegner, Zürich
 Priv.-Doz. Dr. R. Wintgen, Univers. Göttingen
 Prof. Dr. H. Wislicenus, Tharandt
 Prof. Dr. L. Wöhler, Karlsruhe
 Dr. H. Woudstra, Helder (Holl.)
 Pr.-Doz. Dr. P. S. Zacharias, Athen
 Prof. Dr. L. Zoja, Univ. Parma
 Prof. Dr. R. Zsigmondy, Göttingen

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich; 6 Hefte (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- u. Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes M. 50.—**

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. sind direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Blasewitz, Residenzstr. 12 B,** alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. an den Redakteur Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, Leipzig, Brandvorwerkstraße 77,** zu richten.

Autoren von Originalarbeiten

erhalten 50 Separata in besonderem Umschlag kostenlos. Weitere Exemplare muss ich mir infolge der grossen Papierknappheit vorbehalten, auf einfacherem Papier zu liefern. Die Berechnung kann infolge der immer mehr steigenden Preise für Druck und Papier nur von Fall zu Fall erfolgen, sobald ein Autor mehr als die ihm kostenlos zustehenden 50 Exemplare zu erhalten wünscht.

Dresden-Blasewitz.

THEODOR STEINKOPFF.

Kollodium=Wolle

für sämtliche technischen Zwecke:

Zaponlacke

Kunstleder

Filme

Tauchfluid

Photographie

Klebstoffe

liefert die älteste Fabrik der Branche

Wolff & Co., Walsrode

Vertreter und fachmännischer Berater:

Dipl.-Ing. R. LÖBEL, Charlottenburg

Witzlebenstraße 13

Heinrich Schirm ^{Maschinen-} Fabrik Leipzig-Plagwitz 8

Gegründet 1884

Maschinen und Apparate für die Leimfabrikation

Extraktionsapparate, Zerkleinerungsmaschinen usw.

Maschinen und Apparate für die Gummiwaren-Fabrikation

Kalander, Rührwerke, Schlauchmaschinen, Streichmaschinen

Apparate zur Massenherstellung nahtloser Gummiwaren

ZEISS

DUNKELFELDBELEUCHTUNG

PARABOLOID-KONDENSOR

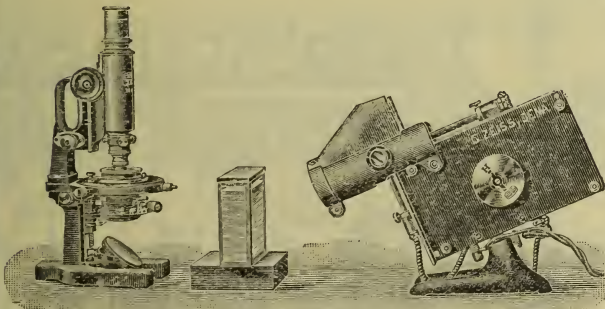
für Untersuchung und Momentphotographie
lebender Bakterien

PLANKTON-KONDENSOR

für großes Sehfeld

KARDIOID-KONDENSOR

für ultramikroskopische Untersuchung
kolloider Lösungen

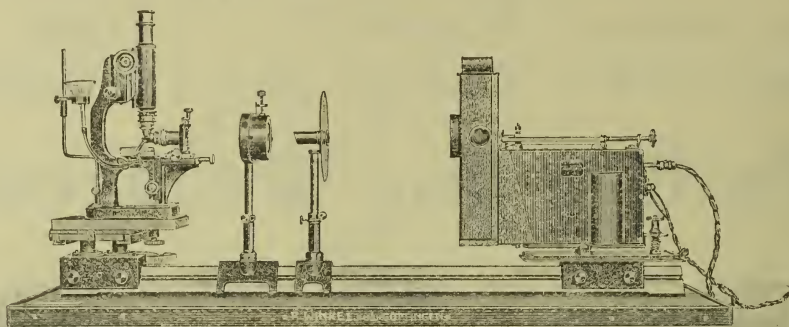


Kardioid-Ultramikroskop, sehr lichtstarke Einrichtung

Druckschrift „Mu 51“ kostenfrei



R. Winkel G. m. b. H., Optische u. mechan. Werkstatt, Göttingen



Immersions-Ultra-Mikroskop

nach **Prof. Zsigmondy**

zur ultramikroskopischen Untersuchung von kolloidalen Lösungen

————— Sonderangebot und Druckschriften auf Anfrage unberechnet und kostenfrei —————

Mikroskope für alle wissenschaftlichen Zwecke

Ströhlein & Co.

G. m. b. H.

Düsseldorf 39

Adersstr. 93—91

Fabrik und Lager

chemischer Apparate

Chemikalien-Grosshandlung

Einrichtung und Ergänzung

kompletter Laboratorien

für
Industrie und Wissenschaft

Eigene Werkstätten

Glasbläserei — Schleiferei — Techn. Büro

Schnellste Bedienung!

Angebote und Auskünfte kostenlos



Otto E. Kobe,
Marburg a.d.L.

Fabrik für
Laboratoriumsbedarf
Feinmechanik
Glasinstrumente
Chemie-Nahrungsmittelchemie
Gasanalyse-Maasanalyse

Dampf-Kochkessel



SABEL & SCHEURER

G. M. B. H.
Apparatebau-Anstalt
OBERURSEL ^{Frankfurt a/M}

Kesselöfen
≈ Rührwerke ≈



Franz Hugershoff, Leipzig

Karolinenstr. 13.

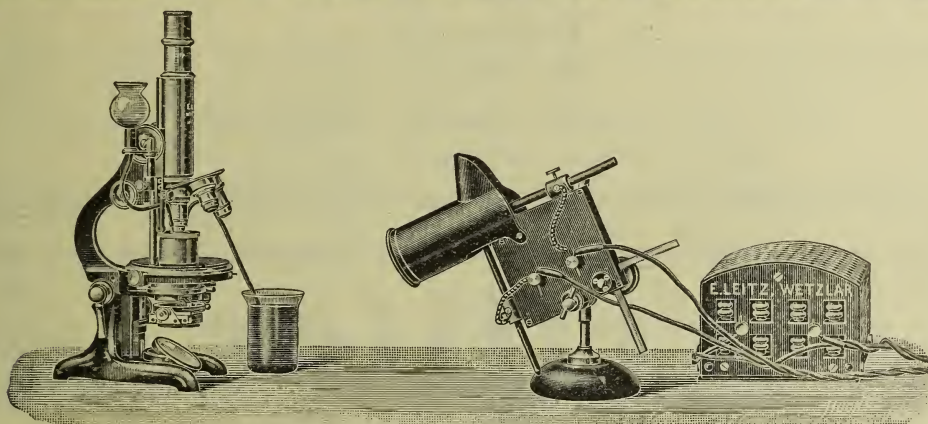
Fabrikation und Vertrieb chemischer Apparate und Geräte für wissenschaftliche und industrielle Laboratorien.

Mechanische Werkstätten, Glasbläserei, Klempnerei, Tischlerei.

Neuheit: **Dialysator nach Besche D. G. R. M.**

Unentbehrliches Instrument für jeden Kolloidchemiker.

LEITZ-Ultrakondensoren



Für die Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen in kolloidalen Lösungen.

Konzentrische Spiegelkondensoren.

Ernst Leitz, Optische Werke, Wetzlar

Man verlange kostenfrei: Druckschrift Nr. 277.

Alle Apparate für Kolloidchemie

JANKE & KUNKEL · KÖLN

FERNSPRECHER: A 2244 und B 9821

IM SIONSTAL 29/31

Gerb- und Farbstoffwerke **H. RENNER & CO.**, Aktiengesellschaft

Hamburg 27

Billhorner Canalstr. 18—30

Natürliche pflanzliche Gerbextrakte aller Art, speziell Quebracho-Extrakte,
kalt- und warmlöslich

„**Renner Ideal**“, „**Mimosa Renner D**“

ferner: Mimosarinden-, Mangroverinden-Extrakte, Myrabolanen-Extrakte.
Gerbextrakte aus einheimischen Rohstoffen, wie Eichen- und Kastanien-
Extrakte, Fichtenrinden- und Eichenrinden-Extrakte.

Neu aufgenommen:

Synthetische Gerbstoffe für alle Gerbarten und Ledersorten:

Synthetischer Gerbstoff **Carbatan A**, D. R. Patent

„ „ **Carbatan R**, „ „ „

„ „ **Carbatan E**, „ „ „

„ „ **Carbatan N**, „ „ „

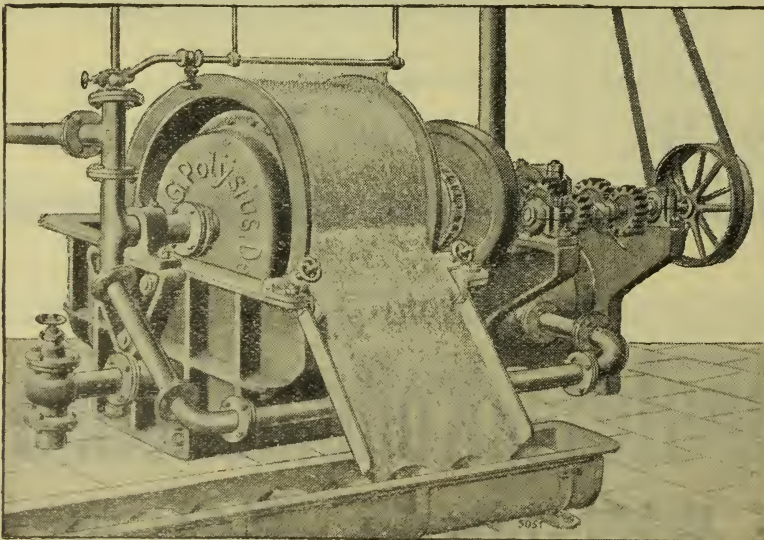
„ „ **Carbatan „Spezial“**, D. R. Patent

Muster und Gebrauchsanweisungen stehen zu Diensten.

D. R. P.

Urfilter

D. R. P.



Vorzüglich bewährtes

Drehfilter

zur

**Absonderung
fester Stoffe**

aus

Flüssigkeiten

Auf Wunsch Drucksachen
und Sonderangebot!

G. Polysius, Eisengießerei und Maschinenfabrik, **Dessau**

J 524

Gebleichte Baumwolle

zur Herstellung von Schieß- und Collodium-Wolle, Kunstseide, Films,
Lacken, Glühkörpern
sowie zur Imprägnierung von Kunstleder, Spaltleder, Dauerwäsche usw.

ferner für alle technischen Zwecke

z. B. photographische und pharmazeutische

liefern in anerkannt vorzüglichen Qualitäten

Gebrüder Martin, G. m. b. H.
Baumwollbleicherei, Köln - Mülheim

Alle Apparate

Wagen, Hilfsgeräte
Instrumente, Meßgeräte
für Laboratorium und
Betriebskontrolle

liefern

Bernhard Tolmacz & Co.

G. m. b. H.

Berlin N 4, Norden 406, 9302

Kataloge und Kostenanschläge auf Wunsch!

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

In Kürze erscheinen:

Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner

Von

Dr. HANS HANDOVSKY

Umfang ca. 15 Bogen Groß-Oktav-Format

Preis ca. M. 30.—

Das

Fermentproblem

Von

Dr. A. FODOR

Privatdozent für physiologische Chemie
an der Universität Halle

Umfang ca. 15 Bogen Groß-Oktav-Format

mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen

Preis ca. M. 30.—

De Haën's Membranfilter

nach Zsigmondy-
Badmann

Für Filtrationen jeder Art, Ultrafiltrationen und
Entfernung von Bakterien bei grösster Schnelligkeit,
hervorragender Festigkeit, wiederholter Brauchbarkeit.

E. de Haën, Chemische Fabrik „List“
G. m. b. H., in Seelze bei Hannover.



**Celluloid
Späne-Abfälle**
Alfred
Alexander
Berlin NO. 55.
Prenzlauer-Allee 100

Alte Bände der Kolloid-Zeitschrift

insbesondere die der Kriegsjahre, kauft
Verlag Theodor Steinkopff, Dresden - Blasewitz

MÖLLER'S

Atlas-Mühle
des beste Pulverisator
für härtestes Mahlgut zu
erkundbar feinem Pulver

K. & Th. Möller
G. m. b. H.
Brackwede i. Westf.

MÖLLER'S

Rapid-Filterpresse
zum Auslaugen u. Entwässern
schlammiger Substanzen

K. & Th. Möller G. m. b. H. **Brackwede i. Westf.**

FILTRIR PAPIER

Carl Schleicher & Schüll
Eingetragene Schutzmarke

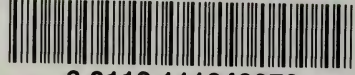
In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit lie-
fern wir auf Grund 30-jähriger Erfahrung unsere
Filtrirpapier = Sonderheiten
für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie.
Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kultur-
staaten eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.
Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)

Bei
Bestellungen

beziehe man sich
auf die

**Kolloid-
Zeitschrift**

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 111040272